

高放废液中锕系离子分离研究进展

I. 双酰胺茱萸醚与锕系离子的配位化学

田国新

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 如何处理处置核电站反应堆产生的乏燃料及乏燃料后处理过程产生的高放废液是发展安全核能面临的一个主要问题。为提高核能的安全性、减少需要长时间深地层处置的高放废液量、有效利用地球上有限的可裂变材料资源, 世界上发展核能的国家在过去几十年发展了从高放废液中分离少量锕系元素离子的萃取分离流程。近年来, 双酰胺茱萸醚类化合物在锕系元素分离方面备受关注, 本文从基础配位化学角度综述近期这类化合物与锕系元素离子相互作用等方面的研究结果。

关键词: 高放废液; 锕系元素; 双酰胺茱萸醚; 配位化学

中图分类号: O614.35 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2015)05-0276-10

doi: 10.7538/hhx.2015.37.05.0276

Progress in Study on Actinide Separations From HLW

I. Complexation of Actinides With *N, N, N', N'*-Tetraalkyl-3-Oxa-Glutaramide

TIAN Guo-xin

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(126), Beijing 102413, China

Abstract: The disposal of spent fuel from the reactors of nuclear power plants and the high level liquid waste (HLW) generated from spent fuel reprocessing is a major concern of developing safe nuclear energy. In order to improve the safety of nuclear energy, to reduce the volume of high level radioactive waste that needs to be monitored for long time in deep geological repository, and to effectively use the limited resources of fissile material, the countries of nuclear energy in the world have developed extraction processes for separating minor actinides ion from the high level liquid waste over the past decades. In recent years, diamides pod-ether compounds have gained more attention in actinide separation. Herein, the recent findings on the complexation of such compounds and actinide ions are summarized from the point view of fundamental chemistry.

Key words: HLW; actinides; diamide; complexation

1 锕系元素分离背景

安全利用核能面临的一个重要问题是如何处

理处置乏燃料和高放射性废液(简称高放废液, HLW)。核电站利用核燃料中的可裂变物质, 主要是²³⁵U, 在反应堆中发生裂变反应时释放的能

量发电。但除了可裂变材料发生裂变反应外,核燃料中的一些成分,如²³⁸U,会通过中子俘获反应生成寿命长、毒性高的超铀元素。在核电站的运行过程中,核燃料中的裂变产物和超铀元素逐渐积累,经过一段时间后就必须将这些核燃料卸出来,即产生了乏燃料。这是因为一些裂变产物的中子俘获界面很高,积累到一定浓度后会影 响反应堆的正常运行。从反应堆中卸出的乏燃料主要由大量的铀、少量的裂变产物、极少量的超铀元素组成。以典型的压水堆乏燃料为例,其质量组成为大约 95% 的²³⁸U、0.5% 的²³⁵U、3% 的裂变产物、1% 的²³⁹Pu 以及很少量的超铀元素。目前,对于如何处理处置乏燃料有两种主要的选择。一种选择是一次通过法,简单地讲就是将乏燃料元件直接存入深地层地质处置库。一次通过法的优点是简便、因操作而导致放射性物质扩散的几率比较小、短期经济性好;缺点是铀资源利用率低、需地质储存的高放废物体积大。另一种选择是核燃料后处理循环法,主要是用后处理方法将乏燃料中占大部分的铀和钚分离出来,重新用来制造燃料元件进行发电;含有少量的裂变产物和超铀元素的高放废液可以玻璃固化后地质储存,也可以将放射性的裂变产物和超铀元素分离出来根据其性质利用起来或使其在特殊的核装置中嬗变。核燃料后处理循环法的优点是铀资源利用率高、高放废物体积小;缺点是在后处理过程中因操作多导致放射性物质扩散的几率大、短期经济效益差。

核燃料后处理循环起源于核武器计划中从辐照过的天然铀组件中分离钚的流程。现在唯一商业运行的核电站乏燃料后处理流程是改进的“钚铀萃取法”,即 PUREX 流程(以 30% 磷酸三丁酯(TBP)为萃取剂)。其基本功能与武器计划中的 PUREX 流程相同,就是将乏燃料中的铀和钚与其它成分分离。尽管现在的后处理流程可以回收乏燃料中绝大部分的铀和钚,但同时产生了大量的高放废液。该高放废液中包含了在反应堆中产生的除钚以外的所有长寿命、高毒性铜系元素镎(Np)、镅(Am)、锔(Cm)和强放射性的裂变产物锶(Sr)、铯(Cs)及少量的没有被提取完全而残留的铀(U)和钚(Pu)。从发展核能开始,如何进一步处理乏燃料后处理过程中产生的高放废液一直是核工业的一个主要研究课题。如果直接将该废液固化处理,埋藏在地质处置库中,则所含的铜系元素需要经过数百万年的衰变才能达到对人类无

害的水平。可是,对于这样长的时间跨度,根据目前现有的知识,人们还无法预测埋藏放射性物质的地质处置库是否足够稳定。解决这一问题的一个方法是从高放废液中将含量很少的铜系元素分离出来,使高放废液变成不含长寿命 α 核素的非 α 废液。这样的废液固化后只需在浅地层中埋藏约一千年,其放射性即可达到天然放射性本底的水平,从而大大提高了处理高放废液的安全性。分离出来的铜系元素,经进一步处理后,可作为核燃料返回反应堆使用,或加工成各种用途的同位素源。为此,世界上发展核能的国家在过去六十年研发了多种从高放废液中分离铜系元素的溶剂萃取流程。

根据高放废液的组成特点及其中所含铜系元素的化学特性,目前研发的 PUREX 流程后高放废液铜系元素分离流程基本都包括三个步骤(如图 1 所示)。首先,将高放废液中所有铜系元素离子及与三价铜系元素离子性质非常相近的裂变产物镧系元素离子分离出来,这一过程一般称为铜系元素组分离。在铜系元素组分离过程中,如何实现镧的完全分离是其中的关键。因为在 PUREX 流程高放废液中,镧的稳定氧化价态是 +3 价,以 Ln^{3+} 的形式存在,很难用一般常用的铜系元素萃取剂将它和其它价态的铜系元素离子一起萃取分离。第二个步骤是将第一步铜系元素组分离出来的铜系元素和镧系元素进行分离,称为镧系-铜系分离。在这一分离过程中,三价铜系元素离子和镧系元素离子之间的分离是其中的难

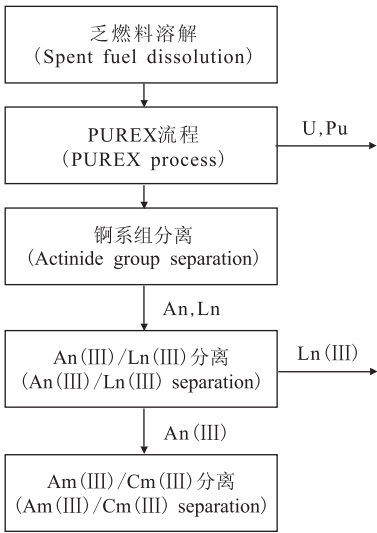


图 1 高放废液中铜系元素分离流程框图
Fig. 1 Flow sheet of actinide separation from HLW

点。由于高放废液中主要的三价锕系元素离子 Am^{3+} 和 Cm^{3+} 的离子半径与主要的裂变产物三价轻锕系离子的半径很接近,所带电荷完全相同,它们的化学性质非常相似,分离很困难。第三个分离步骤是三价锕系元素离子 Am^{3+} 和 Cm^{3+} 之间的分离。与前两步分离相比, Am^{3+} 和 Cm^{3+} 之间的分离更为困难,因为二者的化学性质几乎完全相同^[1-2]。

在 20 世纪后期,锕系元素分离流程的研发主要集中在锕系元素组分离一步上,各国研究人员开发了几个有应用前景的有机磷化合物和酰胺类萃取剂(图 2),并详细评估了用这些萃取剂从 HLW 萃取分离锕系元素的性能。其中一类二齿有机磷化合物, *N*-二异丁基氨甲酰基甲基氧化膦(octyl (phenyl)-*N,N*-diisobutyl carbamoylmethyl phosphine oxide, CMPO, 图 2(b)) 被研究得较为深入广泛。这类化合物的二齿螯合性能使得它们能从酸度较高的 HLW (3~4 mol/L HNO_3) 中萃取三价锕系元素 $\text{Am}(\text{III})$ 与 $\text{Cm}(\text{III})$ 。然而,从负载的有机相中反萃锕系离子相对比较困难,需要的步骤多,而且要用螯合剂。其它磷类萃取,如三烷基氧化膦(TRPO, 图 2(d)) 和二异壬基磷酸(diisodecylphosphoric acid, DIDPA, 图 2(c)) 的应用范围相对窄一些,因为它们只能从低酸度(≤ 1 mol/L HNO_3) 的溶液中萃取三价锕系元素。虽然这类萃取剂可用于从较低酸度(约 0.5 mol/L HNO_3) 的 HLW 中分离锕系离子,但它们不能用于直接处理 PUREX 流程产生的高放

废物(一般情况下其硝酸浓度是 3~4 mol/L)。另一类研究得较多的是取代的丙二酰胺萃取剂,这类萃取剂对三价锕系离子的萃取能力介于 CMPO 和 TRPO 之间,可用于直接从 PUREX 流程高放废液中分离少量的锕系离子。另外,酰胺类化合物有一个含磷萃取剂不具备的优点,它们可以完全被焚化,这意味着可以显著降低流程产生的二次废物量。在几个丙二酰胺萃取剂中, *N,N'*-二甲基-*N,N'*-二丁基十四烷基二马来酰胺(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dibutyl tetradecylmalonamide, DMBTDMMA, 图 2(e)) 被广泛研究。然而,为了克服对于三价锕系元素萃取性能较弱的缺点,在流程中必须使用高浓度的丙二酰胺配位体。

近二十年,尤其是 21 世纪的前十五年,除了研究锕系元素组分离外,对三价锕系元素和镧系元素的分离研究也越来越重视,并取得了一系列突破性的成果。最近几年,随着核能进一步发展和对于核燃料循环研究投入的增加, Am^{3+} 和 Cm^{3+} 之间的分离研究也逐渐受到越来越多的关注。关于锕系元素分离方面的研究进展,过去一直陆续有研究综述发表^[2-9]。尽管这些研究综述从应用方面很好地概括了当时锕系元素分离研究的最新成果,但在以往早期的研究中,由于技术条件的限制,对于分离过程中锕系元素离子的配位化学研究相对较少,因此在这些发表的研究综述中关于分离机理的论述较少。近些年,随着实验技术的进步和计算资源的快速扩张,在与锕系元素分离过程密切相关的锕系元素配位化学研究方面有很好的进展。另外,由于语言原因,在以往发表的综述中,一些我国科研人员用中文发表的研究结果没有被包括进去。

基于上述情况,我们计划发表几篇综述文章,不以追求全面概括过去六十多年锕系元素分离研究进展为目标,而是集中在近年来几个有突破性进展的锕系元素萃取分离流程上,从基础研究的角度综述与这几个分离流程相关的锕系元素配位化学研究进展。本文是计划中一系列综述的第一篇,介绍以 *N,N,N',N'*-四辛基-3-氧杂-戊二酰胺为代表的双酰胺类化合物(TROGA, 双酰胺类, 图 2(f)) 在锕系元素萃取分离方面的研究进展,重点归纳该类化合物与锕系元素和镧系元素配位化学方面的研究成果。

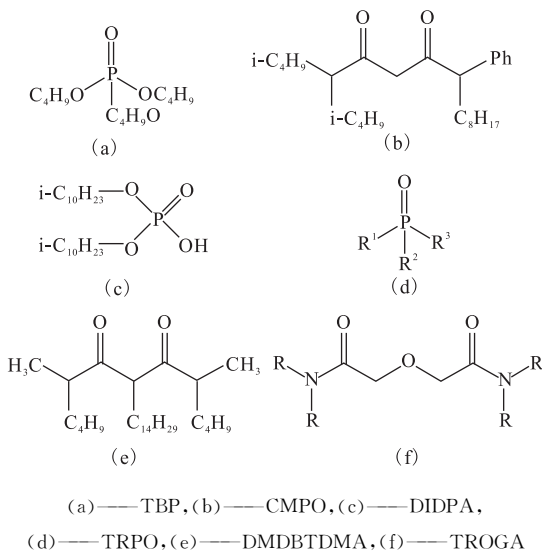


图 2 萃取剂结构示意图
Fig. 2 Structures of the extractants

2 双酰胺类萃取剂分离铜系元素离子概述

在萃取性能研究方面,中国科学家杨裕生是较早研究用酰胺类萃取剂分离铜系和铜系元素离子的科学家。在20世纪80年代中期,他们报道了芳香基取代的酰胺类萃取剂对裂变产物的萃取研究,但该类萃取剂及萃合物在核工业常用的稀释剂中的溶解度很低^[10]。最早研究 N,N,N',N' -四烷基-3-氧杂-戊二酰胺化合物萃取行为的是德国的H. Stephan等,在1991年他们首先报道了用该类化合物萃取各种金属元素离子的性能^[11-12]。但是由于没有包括对铜系元素萃取性能的研究,他们的这一开创性的工作在后来的铜系元素相关的研究中被引用的很少,以致给人的错觉是后来的研究人员首先开发了这类萃取剂。大量的关于萃取分离铜系元素和铜系元素的研究在20世纪末开始出现,主要是在日本和中国的一些核能相关的研究机构。比较有代表性的是在日本原子力研究所,Sasaki等^[13-24]深入细致地研究了该类化合物在铜系元素分离方面的应用;在中国的四川大学、中国原子能科学研究院、清华大学,陈文俊^[25-30]、叶国安^[31-33]、田国新^[34-36]等也展开了类似研究工作。近年来,在欧洲相关的研究工作也开始报道,主要集中在萃取流程设计研究方面^[37-40]。

这类萃取剂在对铜系元素的萃取中与其它常用于铜系元素分离的中性萃取剂也有比较大的差别。一般来说,铜系元素离子被认为是较硬的路易斯酸,与不同配体形成配合物的稳定常数可用静电作用模型描述。对于大多数配体和萃取剂,与铜系元素的配位强度顺序是 $An(IV) > An(VI) > An(III) > An(V)$ 。这是因为 $An(IV)$ 和 $An(III)$ 的电荷是+4和+3,而 $An(V)$ 和 $An(VI)$ 在水溶液中分别以 AnO_2^+ 和 AnO_2^{2+} 的形式存在,它们的有效电荷分别大约是2.2和3.2。这样 $An(IV)$ 、 $An(VI)$ 、 $An(III)$ 、 $An(V)$ 的有效电荷分别是4、3.2、3、2.2,与大多数配体与铜系元素离子结合的顺序完全一致。但四烷基-3-氧杂-戊二酰胺类萃取剂对铜系元素的萃取顺序为: $An(III) \gg An(IV) > An(VI) > An(V)$,不能完全用常用的静电作用模型解释^[13-17,23,34,36]。

另外,对于萃合物的组成和结构的认识也存在一些争论。从一些萃取实验数据推测,在萃取过程中四烷基-3-氧杂-戊二酰胺类萃取剂和 $An(III)/Ln(III)$ 形成3:1的萃合物,这也符合

$An(III)/Ln(III)$ 易形成9配位化合物的常识。但有人也得到在萃取过程中四烷基-3-氧杂-戊二酰胺类萃取剂和 $An(III)/Ln(III)$ 形成4:1的萃合物的结论。无论是形成3:1还是4:1萃合物, $An(III)/Ln(III)$ 的配位层都完全被萃取剂分子占据,萃合物是带正电荷的阳离子,与硝酸根形成离子对存在于有机相中。对于 $Pu(IV)$,从一些萃取实验数据拟合得到 $Pu(IV)$ 与四烷基-3-氧杂-戊二酰胺类萃取剂形成1:1的萃合物,并推测在萃合物中除了一个萃取剂外,四个硝酸根与 $Pu(IV)$ 也配位,形成中性的萃合物存在于有机相中^[13-17,23,34,36]。这样的推断似乎能解释四烷基-3-氧杂-戊二酰胺类萃取剂萃取 $An(III)$ 比 $An(IV)$ 好的现象,但用静电作用模型不能解释。根据静电作用模型, $An(IV)$ 与配体的作用比 $An(III)$ 强,因此也应该形成3:1或4:1萃合物而不是1:1的萃合物。

在萃取剂合成方法研究方面,Stephan等^[11-12]在他们的开创性工作中合成了多种不同结构的酰胺类萃取剂,并采用了多种合成方法,后来的研究者在此基础上针对具体的化合物对合成方法进行了改进和优化。Sasaki等^[19]合成了一系列具有不同氮烷基取代基的双酰胺类萃取剂。合成采用的方法分两步进行。首先是二甘醇酸酐与仲胺等当量混合(在二氯甲烷中),然后将混合物在室温下搅拌过夜反应。此步骤之后,加入另一份等当量的仲胺和等当量的 N,N' -dicyclohexylcarbodiimide(DCC),将得到的混合物搅拌1周。得到的产物在将溶剂蒸馏分离后,在硅胶柱纯化,收率约65%~80%。Zhang等^[41]将第二步反应进行了改进,加入过量的吡啶和等当量的仲胺及过量的氯化亚砷反应。Mowafy等^[42]将上述方法改进为一步合成法,用二甘醇酸代替二甘醇酸酐直接与两当量仲胺和DCC反应,但产率较低(约50%)。另外一个一步合成的方法是在三乙胺存在下在四氢呋喃(THF)或乙醚中,用diglycolyl 酰氯直接与仲胺反应。这一方法的优点是反应速率快,产物产率较高(>90%)。反应完成后,用HCl和 Na_2CO_3 去除碱性和酸性杂质,避免了用硅胶柱纯化的烦琐步骤,但缺点是如果反应控制不好,产品的颜色可能较深^[43]。还有一个与上述一步反应类似的合成方法是在吡啶存在下,用二甘醇酸和两当量的仲胺及过量的氯化亚砷反应^[44]。

3 水溶液中的配位化学

双酰胺羧醚类化合物的亲脂/水性可以通过增减烷基上碳原子数进行调节。当烷基取代基较小时,这类化合物,如 N,N,N',N' -四甲基 diglycolamide(TMOGA)、 N,N,N,N' -四乙基 diglycolamide(TEOGA)、 N,N,N',N' -四丙基 diglycolamide(TPOGA)等,是水溶性的^[20-21, 45]。这些水溶性的配体可以用来在水溶液中研究它们与锕系元素离子的配位化学。 Np(V) 、 U(VI) 、 Pu(VI) 、 Nd(III) 等锕系和镧系元素离子在紫外-可见-近红外区域都有吸收谱带,这些吸收谱带的位置和强度与金属离子配位层的配位原子种类和结构相关,因此可以用来跟踪这些金属离子的配位反应。近年来,在用光谱滴定方法研究水溶性双酰胺羧醚与锕系元素离子的配位化学方面有很好的进展。用光谱滴定方法研究锕系元素配位化学,总体而言就是用滴定方式定量测定配合物的稳定常数,确定结构与光谱及性能的关系。在具体实验中,改变体系中金属离子和配体的相对浓度而改

变体系中不同配合物的比例,并用光谱解析拟合方法定量地测定这种变化,进而计算出配合物的稳定常数^[45-48]。

3.1 Np(V) 、 Pu(VI) 配合物结构与光谱的关系

锕系元素离子和镧系元素离子在紫外-可见-近红外区域的吸收大多是基于这些离子的 f-f 电子跃迁,因此遵循相应的光谱选律。根据 Laporte 规则, f-f 电子的跃迁在非中心对称体系中是容许的,而在中心对称体系中是禁阻的。锕酰离子特有的结构为从实验上验证光谱跃迁理论提供了实验基础。锕酰离子的 $\text{O}=\text{An}=\text{O}$ 三原子线形结构非常稳定,由于受轴向两个氧原子的约束,在锕酰离子配合物中其它配位原子基本都位于赤道面上,因此可以通过仅仅改变锕酰离子赤道面上配位原子的排列而改变配合物的对称性。 NpO_2^+ 和 PuO_2^{2+} 都具 f^2 电子组态构型,是理想的研究对象^[45-46]。

图 3 是一组 NpO_2^+ 与 TMOGA 滴定的光谱^[45]。在水溶液中,除了轴向的两个氧原子外,在赤道面上有五个水分子与 NpO_2^+ 配位,因此 NpO_2^+

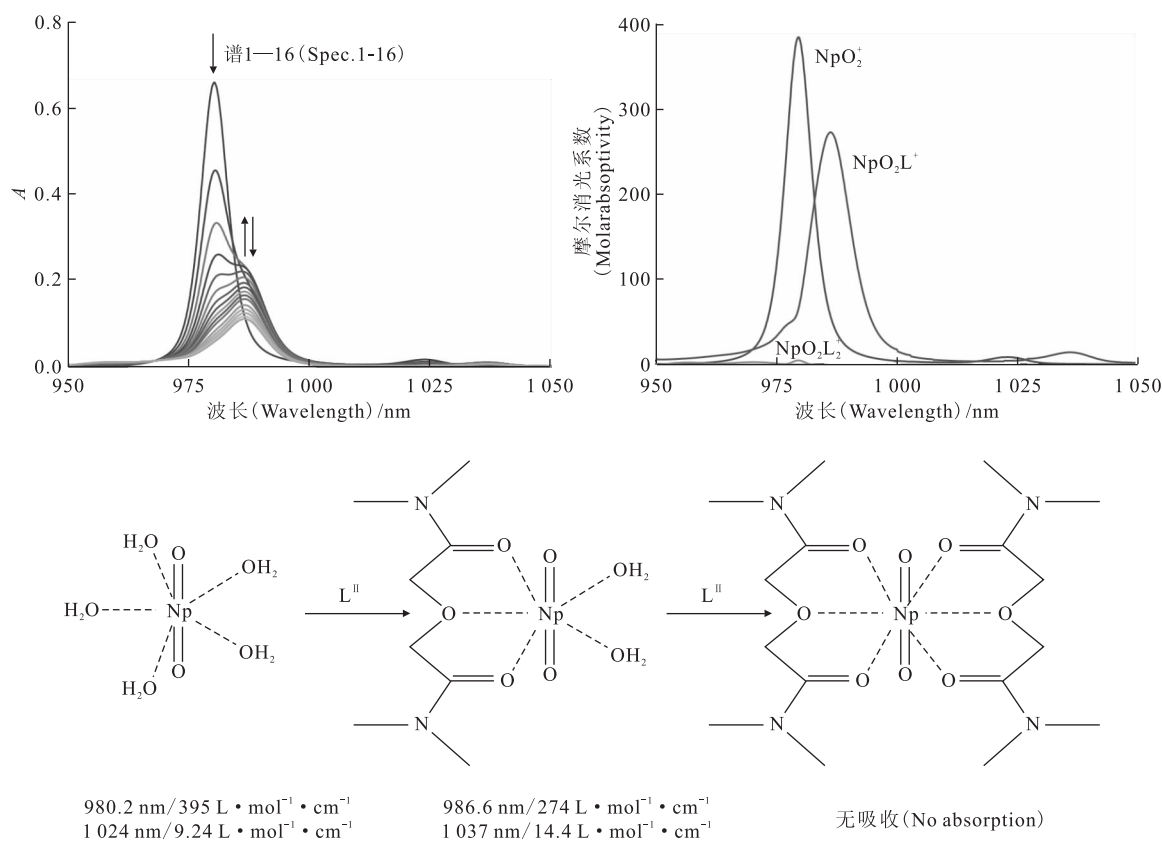


图 3 NpO_2^+ 与 TMOGA 光谱滴定及配合物结构与光谱关系图^[45]

Fig. 3 Absorption spectra of the complex structures of NpO_2^+ with TMOGA^[45]

的水合离子不具有中心对称特征,f-f 电子跃迁是容许的, NpO_2^+ 的水溶液在紫外-可见-近红外区都有比较强的吸收带。在光谱滴定过程中,跟踪 NpO_2^+ 在 980 nm 的吸收带随着配合物形成的变化可以得到配合物的稳定常数和结构信息。如图 3 所示,随着配体的加入,在 980 nm 处的吸收峰下降,同时一个新的吸收峰在 986.6 nm 处出现。但随着配比浓度进一步升高,986.6 nm 处的吸收峰强度达到最大之后开始降低。这种变化可以用连续形成 1 : 1 和 1 : 2 的配合物来解释。随着配体的加入,首先形成 1 : 1 的配合物,自由水合离子的浓度降低,对应的 980 nm 的吸收峰降低,而 1 : 1 配合物在 986.6 nm 的吸收峰出现并增强;随着配体浓度进一步增加,1 : 2 的配合物开始形成,1 : 1 的配合物的比例达到最大值后开始降低,但由于 1 : 2 的配合物是中心对称的, Np(V)

的 f-f 跃迁是完全禁阻的,因此没有相应的吸收峰,谱图上只观察到 1 : 1 配合物的吸收峰下降,而没有新的吸收峰出现^[45]。

NpO_2^+ 与 TMOGA 的光谱滴定首次用实验方法完美验证了 f 元素的光谱选律理论。为进一步验证在 NpO_2^+ 与 TMOGA 滴定过程中观察到的现象,Tian 等^[46]用 PuO_2^{2+} 进行了相应研究。因为 NpO_2^+ 和 PuO_2^{2+} 结构相似,都具有 f^2 电子构型,二者与 TMOGA 配位过程中的光谱变化应该类似。实验证明,两个体系的光谱变化模式完全相同。

3.2 配合物稳定常数

光谱滴定表明,TMOGA 配体可与 NpO_2^+ 、 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 形成 1 : 1 和 1 : 2 的配合物,与 Nd^{3+} 可以形成 1 : 1、1 : 2、1 : 3 的配合物,通过拟合计算得到的稳定常数列于表 1。

表 1 锕系和镧系离子与 TMOGA 配合物稳定常数
Table 1 Stability constants of An/Ln with TMOGA complexes

反应 (Reactions)	稳定常数 (Stability constant)	分级稳定常数 (Stepwise stability constant)	参考文献 (References)
$\text{NpO}_2^+ + \text{L} = \text{NpO}_2\text{L}^+$	1.37 ± 0.09	1.37 ± 0.09	[45]
$\text{NpO}_2^+ + 2\text{L} = \text{NpO}_2\text{L}_2^+$	2.47 ± 0.09	1.10 ± 0.09	[45]
$\text{UO}_2^{2+} + \text{L} = \text{UO}_2\text{L}^{2+}$	1.71 ± 0.06	1.71 ± 0.06	[47]
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{L} = \text{UO}_2\text{L}_2^{2+}$	2.94 ± 0.04	1.23 ± 0.05	[47]
$\text{PuO}_2^{2+} + \text{L} = \text{PuO}_2\text{L}^{2+}$	1.88 ± 0.04	1.88 ± 0.04	[46]
$\text{PuO}_2^{2+} + 2\text{L} = \text{PuO}_2\text{L}_2^{2+}$	2.70 ± 0.09	0.82 ± 0.07	[46]
$\text{Nd}^{3+} + \text{L} = \text{NdL}^{3+}$	3.53 ± 0.03	3.53 ± 0.03	[48]
$\text{Nd}^{3+} + 2\text{L} = \text{NdL}_2^{3+}$	5.86 ± 0.06	2.33 ± 0.05	[48]
$\text{Nd}^{3+} + 3\text{L} = \text{NdL}_3^{3+}$	6.80 ± 0.06	0.94 ± 0.06	[48]

比较相应的 1 : 1 和 1 : 2 配合物的稳定常数,稳定常数以 $\text{NpO}_2^+ < \text{UO}_2^{2+} \approx \text{PuO}_2^{2+} < \text{Nd}^{3+}$ 的顺序增加,这与 TROGA 化合物萃取这些离子的顺序相同,而与实际有效电荷增加的顺序不同,这说明静电作用模型并不完全适用于所有镧系锕系元素的配位体系。对于结构和电荷都很相似的 UO_2^{2+} 和 PuO_2^{2+} , PuO_2^{2+} 的第一级稳定常数大于 UO_2^{2+} 的第一级稳定常数,而 UO_2^{2+} 的第二级稳定常数大于 PuO_2^{2+} 的第二级稳定常数。这可能是二者离子半径大小不同造成的,对于第一级稳定常数, PuO_2^{2+} 离子半径比较小,与配体的作用

较强;对于第二级稳定常数,由于赤道面空间位阻所限,第二个配体结合时,离子半径较小的 PuO_2^{2+} 的空间位阻作用较大,反而比较不稳定。

4 固态化合物中的配位化学

Kannan 等^[49]合成了 La(III) 和 UO_2^{2+} 与 TBOGA 的固态配合物。单晶 X-射线衍射得到的结构表明这两种固态配合物分别为 LaL_3^{3+} 和 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}$ (L 代表 TBOGA)。在 LaL_3^{3+} 阳离子中, La(III) 与三个三齿 TBOGA 配位,具有 D3 对称性,其中 TBOGA 配体的中央醚氧原子盖在三棱柱的三个

面上,并与中心 La(Ⅲ)共面,形成扭曲的 TTP 几何结构。平衡配位阳离子电荷的负电荷为 La(Ⅲ)与 6 个硝酸根形成的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3^{3-}$ 。这样的结构显示一个由三个三齿配体提供的九配位空间与中心 La(Ⅲ)的离子大小很吻合,形成的 1 : 3 配合物很稳定。相反,在 UO_2^{2+} 与 TBOGA 的固态配合物中 U(VI) 只与一个 TBOGA 分子配位,得到化学计量为 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{L}$ 的化合物。该配合物中, UO_2^{2+} 的赤道面上有一个 TBOGA 分子和两个硝酸根,其中一个硝酸根在赤道面内以双配位模式与 U(VI)配位,而另一个硝酸根与赤道面垂直,以单配位模式与 U(VI)配位。这可能由于这类配体与 U(VI)的结合较弱。

Reilly 等^[50]合成了 Pu(Ⅳ)与 TMOGA 的固体配合物 $[\text{PuL}_3](\text{NO}_3)_4 \cdot \text{MeCN}$ 。 PuL_3^{4+} 的结构与上面 La(Ⅲ)-TBOGA 1 : 3 的结构很相似, Pu(VI)被三个三齿的 TMOGA 配位,形成扭曲的 TTP 几何结构。平衡配位阳离子电荷的负电荷由四个不配位的硝酸根提供。二者的不同点是,在 Pu(Ⅳ)的配位离子中 Pu-O 的距离比 La-O 在 La(Ⅲ)的配位离子中稍短,这与 Pu(Ⅳ)的电荷密度较高、与配体作用较强一致。

Tian 等^[45-48]在水溶液中得到了 TMOGA 与

NpO_2^+ 、 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 三种离子的 1 : 2 配合物的晶体和 Nd^{3+} 的 1 : 3 配合物的晶体。在这些晶体中,金属离子的配位层完全被配体占有,每个配体通过两个羰基氧原子和一个醚氧原子以三齿配体配位。 NpO_2^+ 、 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 的 1 : 2 配合物离子结构类似,都是有两个配体在赤道面上,提供六个氧原子与锕系离子配位。在晶体中,每个配合物离子都是独立的,相互之间不共享配体,通过与伴阴离子的静电作用构成晶体。尤其要说明的是,在 NpO_2^+ 和 PuO_2^{2+} 两种离子的 1 : 2 配合物的晶体中,配合物具有对称中心,其光谱特性与溶液中类似。具体结构示于图 4^[45-48]。

为进一步探讨配合物结构与稳定性的关系,选取了晶体中相关的键长进行比较,结果列于表 2。如表 2 数据所示,四个配合物的稳定常数与配位键长并无明确的关联。具体选取两个配合物比较,相应的键长与离子半径有明确的关联。配体的羰基氧是比较强的配位原子,很明显羰基氧与金属离子的距离在 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 配合物中比 NpO_2^+ 配合物中短,与带+2 电荷的金属离子作用比带+1 电荷的金属离子作用强,稳定常数也大。由于 PuO_2^{2+} 半径小,相应的键长都比带相同电荷但半径较大的 UO_2^{2+} 的配合物中短。

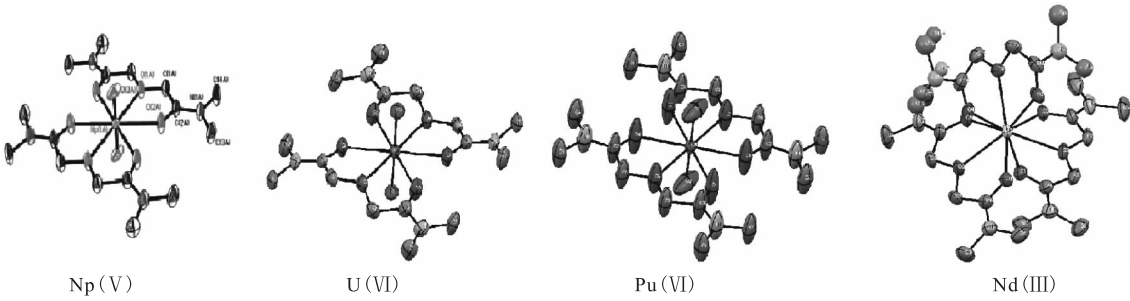


图 4 NpO_2^+ 、 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 、 Nd^{3+} 与 TMOGA 配合物晶体结构图^[45-48]

Fig. 4 Crystal structures of the complexes of NpO_2^+ , UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} , Nd^{3+} with TMOGA^[45-48]

表 2 选定的键长参数
Table 2 Selected bond length

配合物 (Complexes)	平均键长(Average bond length)/nm			
	M—O 羰基	C=O 羰基	M—O 醚	C—O 醚
$\text{NpO}_2\text{L}_2 \cdot \text{ClO}_4$	0.243 3	0.123 5	0.258 8	0.140 8
$\text{UO}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{ClO}_4$	0.241 8	0.125 0	0.261 4	0.142 9
$\text{PuO}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{ClO}_4$	0.239 8	0.122 5	0.255 3	0.141 1
$\text{NdO}_2\text{L}_2 \cdot 3\text{ClO}_4$	0.242 4	0.125 2	0.253 3	0.141 4

5 气相中的配位化学

近几年 Gong 等^[51-54]研究了三价镧系元素离子和各种锕系元素离子与 TMOGA 配合物在气相中的性质。 ThL_3^{4+} 是第一个被报道的气相中稳定的多电荷离子。与 Th(IV) 类似, U(IV) 、 Np(IV) 、 Pu(IV) 等正四价锕系离子在气相中可以被三个 TMOGA 配体稳定, 以 AnL_3^{4+} 的形式在气相中存在。在气相中, 由于几种四价锕系离子的氧化还原电位不同, 几种配合物离子的行为也不同。 NpL_3^{4+} 和 PuL_3^{4+} 可以通过失去一个 L^+ 被还原, 而 ThL_3^{4+} 和 UL_3^{4+} 则不能被还原。

$\text{UO}_2(\text{L})_2^{2+}$ 、 $\text{NpO}_2(\text{L})_2^{2+}$ 、 $\text{PuO}_2(\text{L})_2^{2+}$ ($\text{L}=\text{TMOGA}$) 都可以在气相中稳定存在, 但在失去配体碎片的过程中, 几种离子的行为各不相同。在气相中配合物中配体的 $\text{C}-\text{O}_{\text{醚}}$ 断裂时, 对 U(VI) 配合物, 主要观察到的是 $\text{UO}_2(\text{L})(\text{L}-86)^+$ ($\text{L}-86$: 配体 TMOGA 减去质量分数为 86 的碎片), 而对于 Np(VI) 和 Pu(VI) 的配合物主要观察到的是 $\text{NpO}_2(\text{L})(\text{L}-101)^{2+}$ 和 $\text{PuO}_2(\text{L})(\text{L}-101)^{2+}$ 。

所有三价 Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Lu}$) 和 An^{3+} ($\text{An}=\text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$) 与 TMOGA 的 1:3 配合物可以从溶液中用电喷雾方法转移到气相中。在气相中配合物中配体的 $\text{C}-\text{O}_{\text{醚}}$ 断裂时, 主要产物中金属离子的价态除 Sm 、 Eu 、 Yb 外都保持不变。与水溶液中不同, 对于所有的三价离子, 气相中可以通过失去 L^+ 被还原为正二价, 以 ML_2^{2+} 形式存在。

6 研究前景展望

尽管在萃取过程中镧系元素和锕系元素离子与双酰胺醚类萃取剂的萃合物组成和结构还没有被研究清楚, 但在水溶液中, 水溶性配体 TMOGA 与 NpO_2^+ 、 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 等锕系元素离子和镧系元素离子的配位化学已经被研究得相当清楚。TMOGA 配体可以与 NpO_2^+ 、 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 形成 1:1、1:2 的配合物, 与 Nd^{3+} 可形成 1:1、1:2、1:3 的配合物, 配合物的稳定常数以 $\text{NpO}_2^+ < \text{UO}_2^{2+} \approx \text{PuO}_2^{2+} < \text{Nd}^{3+}$ 的顺序增加, 这与 TMOGA 化合物萃取这些离子的顺序相同。在固态配合物中, TMOGA 配体与 NpO_2^+ 、 UO_2^{2+} 、 PuO_2^{2+} 三种离子的 1:2 配合物中, 三个配体在赤道面以三齿配体与锕酰离子配位, 提供六个配位氧原子; 而在 Nd^{3+} 的 1:3 配合物中三

个配体以三齿配体配位, 提供九个配位氧原子。在未来的研究中, 可以利用从小分子配体化合物中得到的结构和热力学性质, 研究大分子萃取剂与金属离子萃合物的特性。

参考文献:

- [1] IAEA. Spent fuel reprocessing options: IAEA-TECDOC-1587[R]. Vienna, Austria: IAEA, 2008.
- [2] Schulz W W, Burger L L, Navratil J D, et al. Science and technology of tributyl phosphate[M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press Inc, 1990: Vol. III.
- [3] Nilssona M, Nash K L. A review of the development and operational characteristics of the TAL-SPEAK process[J]. Sol Extr Ion Exch, 2007, 25(6): 665-701.
- [4] 陈靖, 王芳, 何喜红, 等. 二烷基二硫代磷酸萃取分离三价锕系与镧系元素研究[J]. 化学进展, 2011, 23(7): 1338-1343.
- [5] Ansari S A, Pathak P, Mohapatra P K, et al. Chemistry of diglycolamides: promising extractants for actinide partitioning[J]. Chem Rev, 2012, 112(3): 1751-1772.
- [6] Kolarik Z. Complexation and separation of lanthanides (III) and actinides(III) by heterocyclic N-donors in solutions[J]. Chem Rev, 2008, 108(10): 4208-4252.
- [7] 薛文静, 张安运, 柴之芳. 用于次锕系元素萃取分离的萃取剂研究进展[J]. 中国科技论文, 2012(9): 665-657.
- [8] Lan Jian-hui, Shi Wei-qun, Yuan Li-yong, et al. Recent advances in computational modeling and simulations on the $\text{An(III)}/\text{Ln(III)}$ separation process[J]. Coord Chem Rev, 2012, 256: 1406-1417.
- [9] Panak P J, Geist A. Complexation and extraction of trivalent actinides and lanthanides by triazinylpyridine N-donor ligands[J]. Chem Rev, 2013, 113(2): 1199-1236.
- [10] 杨裕生, 丁玉珍. 链状聚醚用作萃取剂的研究 I: 双(二苯胺)和四甘酞双(二苯胺)对裂变产物的萃取[J]. 核化学与放射化学, 1984, 6(4): 196-200.
- [11] Stephan H, Gloe K, Beger J. Liquid-liquid extraction of metal ions with amido podands[J]. Sol Extr Ion Exch, 1991, 9(3): 459-469.
- [12] Stephan H, Gloe K, Beger J. Liquid-liquid extraction of strontium with amido podands[J]. Sol Extr Ion Exch, 1991, 9(3): 435-458.
- [13] Sasaki Y, Choppin G R. Solvent extraction of Eu, Th, U, Np and Am with N, N'-dimethyl-N, N'-

- dihexyl-3-oxapentanediamide and its analogous compounds[J]. *Anal Sci*, 1996, 12(2): 225-230.
- [14] Sasaki Y, Adachi T, Choppin G R. Solvent extraction study of actinide elements by N, N'-dimethyl-N, N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and thenoyltrifluoroacetone[J]. *J Alloys Compd*, 1998, 271-273: 799-802.
- [15] Sasaki Y, Choppin G R. Extraction of Np(V) by N, N'-dimethyl-N, N'-dihexyl-3-oxapentanediamide[J]. *Radiochim Acta*, 1998, 80(2): 85-88.
- [16] Narita H, Yaita T, Tamura K, et al. Solvent extraction of trivalent lanthanoid ions with N,N'-dimethyl-N, N'-diphenyl-3-oxapentanediamide[J]. *Radiochim Acta*, 1998, 81(4): 223-226.
- [17] Sasaki Y, Choppin G R. Extraction and mutual separation of actinide(III), (IV), (V) and (VI) ions by N, N'-dimethyl-N, N'-dihexyl-3-oxapentanediamide and thenoyltrifluoroacetone[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2000, 246(2): 267-273.
- [18] Narita H, Yaita T, Tachimori S. Extraction behavior for trivalent lanthanides with amides and EXAFS study of their complexes[C]// Cox M, Hidalgo M, Valiente M, ed. *Solvent extraction for the 21st century: proceedings of the international solvent extraction conference, ISEC'99*. London: SCI, 2001: 693-697.
- [19] Sasaki Y, Sugo Y, Suzuki S, et al. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO₃-n-dodecane system[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 2001, 19(1): 91-103.
- [20] Sasaki Y, Suzuki H, Sugo Y, et al. New water-soluble organic ligands for actinide cations complexation[J]. *Chem Lett*, 2006, 35(3): 256-257.
- [21] Sasaki Y, Sugo Y, Kitatsuji Y, et al. Complexation and back extraction of various metals by water-soluble diglycolamide[J]. *Anal Sci*, 2007, 23(6): 727-731.
- [22] Sasaki Y, Rapold P, Arisaka M, et al. An additional insight into the correlation between the distribution ratios and the aqueous acidity of the TODGA system[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 2007, 25(2): 187-204.
- [23] Jensen M P, Yaita T, Chiarizia R. Reverse-micelle formation in the partitioning of trivalent f-element cations by biphasic systems containing a tetraalkyl-diglycolamide[J]. *Langmuir*, 2007, 23 (9): 4765-4774.
- [24] Zhu Z, Sasaki Y, Suzuki H, et al. Cumulative study on solvent extraction of elements by N, N, N', N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into n-dodecane[J]. *Anal Chim Acta*, 2004, 527(2): 163.
- [25] 陈文浚, 祝霖, 丁颂东, 等. 二酰胺结构对其萃取 Am(III) 和 Eu(III) 性能的影响[J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19(11): 1724-1726.
- [26] 陈文浚, 文永安, 樊勤. 二酰胺萃取钚、镅和钷的研究[J]. *核化学与放射化学*, 1999, 21(3): 136-139.
- [27] 丁颂东, 陈文浚, 陈绍金, 等. N, N, N', N'-四异丁基-3-氧戊二酰胺对钚(VI) 的萃取[J]. *核化学与放射化学*, 2003, 25(1): 61-64.
- [28] 丁颂东, 夏传琴, 陈绍金, 等. N, N, N', N'-四异丁基-3-氧戊二酰胺萃取铀钍的研究[J]. *化学研究与应用*, 1999, 11(5): 561-562.
- [29] 丁颂东, 陈文浚, 黄忠良, 等. N, N, N', N'-四异丁基-3-氧戊二酰胺对镨(VII) 的萃取研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*, 1999, 36(3): 541-544.
- [30] 丁颂东, 陈文浚. 不对称萘醚萃取铀(VI) 和稀土(III) 研究[J]. *核化学与放射化学*, 2003, 25(3): 188-192.
- [31] 叶国安, 罗方祥, 何建玉, 等. 酰胺类萃取剂高放废液中分离锕系和钍系元素的研究[J]. *原子能科学技术*, 2001, 35(S1): 62-69.
- [32] 叶国安, 何建玉, 罗方祥. 酰胺萘醚对 Am(III) 和 Eu(III) 的萃取行为研究 II: 萃取热力学和萃合物光谱研究[J]. *核化学与放射化学*, 2000, 22(3): 136-143.
- [33] 叶国安, 罗方祥, 姜永青, 等. 酰胺萘醚对铈的萃取行为研究[J]. *原子能科学技术*, 2001, 35(4): 344-350.
- [34] 田国新, 王建晨, 宋崇立. N, N, N', N'-四异丁基-3-氧杂戊二酰胺对超铀元素和钨的萃取[J]. *核化学与放射化学*, 2001, 23(3): 135-140.
- [35] Tian G, Wang J, Shen Y, et al. Extraction of strontium from HLLW using N, N, N', N'-tetraisobutyl 3-oxa-glutaramide[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 2005, 23(4): 519-528.
- [36] Tian G, Zhang P, Wang J, et al. Extraction of actinide(III, IV, V, VI) ions and TcO₄⁻ by N, N, N', N'-tetraisobutyl-3-oxa-glutaramide[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 2005, 23(5): 631-643.
- [37] Modolo G, Asp H, Vijgen H, et al. Demonstration of a TODGA-based continuous counter-current extraction process for the partitioning of actinides from a simulated PUREX raffinate, part II: centrifugal contactor runs[J]. *Solvent Extr Ion Exch*, 2008, 26(1): 62-76.
- [38] Magnusson D, Christiansen B, Glatz J, et al. Dem-

- onstration of a TODGA based extraction process for the partitioning of minor actinides from a PUREX raffinate[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 2009, 27(1): 26-35.
- [39] Ansari S A, Prabhu D R, Gujar R B, et al. Counter-current extraction of uranium and lanthanides from simulated high-level waste using N, N, N', N'-tetraoctyl diglycolamide[J]. *Sep Purif Technol*, 2009, 6(1): 118-124.
- [40] Gujara R B, Ansaria S A, Mohapatra P K, et al. Development of T2EHDGA based process for actinide partitioning, part I: batch studies for process optimization[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 2010, 28(3): 350-366.
- [41] Zhang P, Chen J, Li C, et al. Synthesis of N, N, N', N'-tetra-butyl-3-oxa-pentanediamide and its analogous compounds[J]. *Chem J Int*, 2003, 5(7): 52.
- [42] Mowafy E A, Aly H F. Synthesis of some N, N, N', N'-tetraalkyl-3-oxa-pentane-1, 5-diamides and their application in solvent extraction[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 2007, 25(2): 205-224.
- [43] Horwitz E P, Jr Barrans R E, Bond A H. Multivalent metal ion extraction using diglycolamide-coated particles: US 7157022 B2[P]. 2007-1-2.
- [44] Sun G, Liu M, Cui Y, et al. Synthesis of N, N'-dimethyl-N, N'-dioctyl-3-oxadiglycolamide and its extraction properties for lanthanides[J]. *Solv Extr Ion Exch*, 2010, 28(4): 482-494.
- [45] Tian G, Xu J, Rao L. Optical absorption and structure of a highly symmetrical neptunium(V) diamide complex[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2005, 44(38): 6200-6203.
- [46] Tian G, Teat S, Rao L. Formation, structure, and optical properties of PuO_2^{2+} complexes with N, N, N', N'-tetramethyl-3-oxa-glutaramide[J]. *Inorg Chem Comm*, 2014, 44: 32-36.
- [47] Tian G, Rao L, Teat S, et al. Quest for environmentally benign ligands for actinide separations; thermodynamic, spectroscopic, and structural characterization of U(VI) complexes with oxa-diamide and related ligands[J]. *Chem Eur J*, 2009, 15(16): 4172-4181.
- [48] Tian G, Teat S, Rao L. Structural and thermodynamic study of the complexes of Nd(III) with N, N, N', N'-tetramethyl-3-oxa-glutaramide and the acid analogues[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(18): 9477-9485.
- [49] Kannan S, Moody M A, Barnes C L, et al. Lanthanum(III) and uranyl(VI) diglycolamide complexes; synthetic precursors and structural studies involving nitrate complexation[J]. *Inorg Chem*, 2008, 47(11): 4691-4695.
- [50] Reilly S D, Gaunt A J, Scott B L, et al. Plutonium(IV) complexation by diglycolamide ligands-coordination chemistry insight into TODGA-based actinide separations[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(78): 9732-9734.
- [51] Gong Y, Hu H, Rao L F, et al. Experimental and theoretical studies on the fragmentation of gas-phase uranyl-, neptunyl-, and plutonyl-diglycolamide complexes[J]. *J Phys Chem A*, 2013, 117(40): 10544-10550.
- [52] Gong Y, Hu H, Tian G, et al. A tetrapositive metal ion in the gas phase: thorium(IV) coordinated by neutral tridentate ligands [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2013, 52(27): 6885-6888.
- [53] Gong Y, Tian G, Rao L, et al. Tetrapositive plutonium, neptunium, uranium, and thorium coordination complexes: chemistry revealed by electron transfer and collision induced dissociation [J]. *J Phys Chem A*, 2014, 118(15): 2749-2755.
- [54] Gong Y, Tian G, Rao L, et al. Dissociation of diglycolamide complexes of Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$) and An^{3+} ($\text{An} = \text{Pu}, \text{Am}, \text{Cm}$): redox chemistry of 4f and 5f elements in the gas phase parallels solution behavior[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(22): 12135-12140.