

乏燃料后处理中的辐射化学问题

I. 萃取剂的辐射稳定性

汤 嘉¹, 翁汉钦¹, 何 辉², 叶国安², 林铭章^{1,3,*}

1. 中国科学技术大学 物理学院 工程与应用物理系, 安徽 合肥 230026;

2. 中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413;

3. 中国科学技术大学 核能安全技术研究院, 安徽 合肥 230031

摘要: 由于乏燃料具有强辐射性的特点, 辐射化学伴随在乏燃料后处理每个过程中。尽管 α 和 γ 等电离辐射对于萃取剂本身的直接效应一般不大, 但是它们通过与水相和油相中的溶剂相互作用产生的自由基, 一方面可以攻击萃取剂的配位基团, 另一方面溶剂辐解产生的活性粒种可能与金属离子反应改变其氧化态, 从而降低其萃取效率或分配比。水相中硝酸辐解产生的亚硝酸对于金属离子的氧化态会产生重要影响, 产生的自由基如 $\cdot\text{NO}_3$ 等也会与萃取剂反应使其劣化。在先进核能系统中, 随着燃耗的提高, 放射性更强, 而且用于溶解乏燃料的硝酸浓度也增高, 因而, 对于先进核燃料循环中的辐射化学研究既是良好机遇也是重大挑战。本文旨在对近十年来国内外乏燃料后处理(溶剂萃取)方面有关辐射化学研究特别是新型萃取剂的辐射稳定性等进行综述与讨论。

关键词: 萃取剂; 辐射化学; 溶剂萃取; 稳定性; 自由基

中图分类号: TL249 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)01-0115-18

doi: 10.7538/hhx.2019.41.01.0115

Radiation Chemistry in Spent Fuel Reprocessing

I. Radiation Stability of Extractant

TANG Jia¹, WENG Han-qin¹, HE Hui², YE Guo-an², LIN Ming-zhang^{1,3,*}

1. Department of Engineering and Applied Physics, School of Physical Sciences,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

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

3. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract: Due to the strong radioactivity of spent nuclear fuel, radiation chemistry is accompanied in spent fuel reprocessing. Although the direct effects of ionizing radiation on the extractant itself are usually not significant, the reactive radicals generated by the interaction of ionizing irradiation with the solvent molecules in water or oil phases may attack the extractant. The transient species produced by solvent radiolysis may react with metal ions

收稿日期: 2018-09-11; **修订日期:** 2018-12-04

作者简介: 汤 嘉(1995—), 男, 湖北黄冈人, 硕士研究生, 核科学与技术专业, E-mail: jiatang@mail.ustc.edu.cn

* **通信联系人:** 林铭章(1965—), 男, 福建泉州人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事辐射化学与放射化学研究, E-mail: gelin@ustc.edu.cn

and change their oxidation state, resulting in the decrease of their extraction efficiencies or partition ratios. The nitrous acid produced by nitric acid radiolysis in the aqueous phase has an important influence on the oxidation state of the metal ion, and other radicals such as $\cdot\text{NO}_3$ also can deteriorate the solvent. In advanced nuclear energy systems, the radioactivity is stronger because of the higher burnup of the nuclear fuel. The concentration of nitric acid used to dissolve spent fuel is also increased. Therefore, it is now a good opportunity to carry out radiation chemistry studies for advanced fuel cycles, but obviously with great challenge too. This review aims to discuss radiation chemistry related to researches on reprocessing (solvent extraction) in the past decade, especially the radiolysis of diluent and the radiation stability of new extractants.

Key words: extractants; radiation chemistry; solvent extraction; stability; free radicals

自 1952 年 12 月美国实现增殖堆 1 号 (EBR-1) 首次利用核能发电以来,世界核电已有 60 多年的发展历史。2014 年,核电站向全球供应 2 441 TWh 的电能。这占到当年全球发电量的 10%。而中国为了适应能源结构改革,将大力发展核电。发展迅猛的核电行业带来了经济利益的同时,但也随之产生大量的乏燃料。乏燃料能否得到安全有效的处理处置关系着核电的发展。为了实现核能的可持续发展战略,我国采取对乏燃料进行闭式循环的战略,即对乏燃料进行后处理,回收铀、钚,并通过再循环加以利用,以提高核燃料的利用率,减少放射性的毒素和体积^[1]。

关于乏燃料后处理的元素分离,不同国家不同时期提出了多种多样的策略,最重要的可以概括为以下四个:(1) U 和 Pu 的萃取;(2) 放射性裂变元素的分离;(3) 三价锕系和三价镧系元素共萃;(4) 三价镧系元素和三价锕系元素的分离^[2]。世界上应用于第一步分离的主流后处理流程是以磷酸三丁酯 (TBP) 为萃取剂的 PUREX 流程^[3]。欧洲和美国分别发展了同样以 TBP 为萃取剂的新型后处理流程 UREX^[4] 和 COEX^[5],但是由于 TBP 的辐射稳定性差且产生二次污染,人们发展了具有萃取镧系元素的酰胺类萃取剂^[6]。第二步分离过程发展起来的流程有包括用杯芳烃冠醚作为萃取剂的 CSEX 流程^[7]、用烷基化冠醚作为萃取剂的 SREX 流程^[8]、混合使用杯芳烃冠醚和冠醚作为萃取剂的 FPEX 流程^[9]等。第三步分离过程发展起来的流程有包括以氨基甲酰基甲基膦氧化物 (CMPOs) 为萃取剂的 TRUEX 流程^[10]、以丙二酰胺类为萃取剂的 DIAMEX 流程^[11]、以二甘醇酰胺 (DGAs) 为萃取剂的 ARTIST 流程^[12]等。第四步分离发展起来的流程有 TAL-

SPEAK 流程^[13]、GANEX 流程^[14],萃取过程主要使用包含软原子配体(双-三嗪基-双-吡啶类化合物 (BTBPs)^[15]、二酰胺邻菲啰啉 (DAPhen)^[16] 等)的萃取剂。

由于乏燃料具有放射性的特殊性,这些湿法流程中水相和有机相不可避免会受到 ^{238}Pu 、 ^{241}Am 等 α 辐射源产生的 α 辐射以及裂变核素如 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 产生的 β 和 γ 辐射。该过程中产生的辐射化学会使得水相和有机相的物质发生化学反应,如图 1 所示。根据 PUREX 流程实践的经验,对于水相而言,一般是 HNO_3 为主要溶质的酸性溶液,电离辐射会使 HNO_3 和 H_2O 发生辐解,产生氧化和还原性的自由基,使得水相中金属离子的价态发生变化,影响萃取效率,并可能进一步产生对有机相的影响;对于有机相来说,主要是有机萃取剂和稀释剂为主的有机溶剂,最直接的困扰在于电离辐射会使得萃取剂发生辐解,这会直接

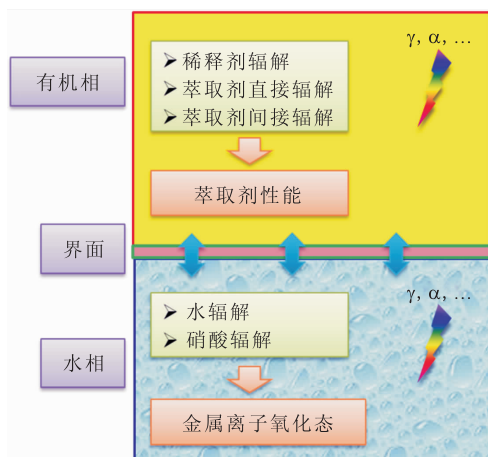


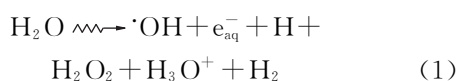
图 1 电离辐射对溶剂萃取体系的影响

Fig. 1 Possible radiolytic problems in solvent extraction system

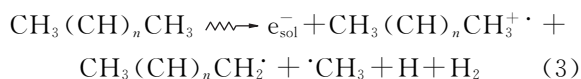
影响萃取效率、分离因子(又称分离系数, SF)和萃取剂的使用寿命, 而稀释剂的辐解也会影响萃取剂的辐射稳定性。简单而言, 在乏燃料后处理中需要关注辐射化学的主要原因在于: (1) 辐射分解减低了配体浓度从而导致萃取效率降低; (2) 辐解产物往往是新的络合剂从而导致分离因子降低; (3) 辐解产物经常是亲水性的络合剂, 因而对反萃不利; (4) 辐射分解产生的中间活性粒种可能改变金属的价态。

关于乏燃料后处理溶剂萃取体系的辐射化学问题, 已经有多篇非常好的综述文章^[2, 17-20], 本文将主要针对近十年来国内乏燃料后处理(溶剂萃取)方面辐射化学相关研究特别是新型萃取剂的辐射稳定性等进行综述与讨论。

在后处理过程中, 放射性元素产生的电离辐射在萃取剂的分离效率上主要会在三个方面产生重要的作用: (1) 配体辐射分解以及辐解产物在有机相的聚集; (2) 金属离子价态的改变; (3) 有机相物理性质的变化(密度、粘度、第三相的产生)。这些影响大都会对萃取效率产生负面影响。从整体上说, 萃取剂的辐解受到的影响主要来自于自由基的进攻和直接辐解。相比而言, 配体与自由基的反应更为重要, 这里的水相自由基主要是指 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\cdot\text{NO}_3$ 和 $\cdot\text{NO}_2$ 等, 自由基的产生过程如下^[21]:



有机相自由基主要指 $\text{H}\cdot$, 溶剂化电子(e_{sol}^-)和有机物裂片自由基等, 产生过程如下:



以下主要通过对不同基团的有机萃取剂进行分类, 分别阐述各种萃取剂的辐射稳定性。

1 有机膦萃取剂

1.1 TBP

TBP是目前后处理主要流程 PRUEX 中使用的萃取剂。TBP 的发展起于二战期间的曼哈顿计划, 至今已经有半个多世纪。在 20 世纪 60 年代对 TBP 的辐解研究工作就已经开始展开^[22], Mincher 等^[2]对 TBP 的辐解机理也有比较完善的阐述。TBP 主要的辐解产物是 H_2 、 CH_4 、丁基磷酸氢盐(BHP)、羰基化合物、含氮有机物、羧基化合物以及少量的 H_3PO_4 。目前对 TBP 辐

射稳定性的研究主要依赖于低传能线密度(LET)辐照和电子加速器, 但是对于高 LET 值条件下 TBP 的辐解还有待进一步研究。

Pearson 等^[23]比较 TBP 在高 LET 辐射环境下($^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$)和低 LET 辐射条件下(^{137}Cs)的辐解, 计算得出了高 LET 辐照和低 LET 辐照的 $G(-\text{TBP})$ 和 $G(\text{DBP})$ (G 表示体系每吸收 100 eV 能量而产生变化的分子数, DBP 为磷酸二丁酯), 结果显示低 LET 辐照条件下的 $G(\text{DBP})$ 几乎是高 LET 辐照时 $G(\text{DBP})$ 的四倍, 低 LET 辐照条件下的 $G(-\text{TBP})$ 几乎是高 LET 辐照条件时 $G(-\text{TBP})$ 的 3 倍。这表明 α 辐射相比于 γ 辐射对 TBP 的辐解影响更小。

Zilberman 等^[24]进一步模拟了真实环境下 TBP 的 α 辐解, 以 ^{238}Pu 作为 α 放射源, 吸收剂量率为 $0.44 \sim 4.4 \text{ Gy/s}$, 探究了 3 mol/L HNO_3 下 $\text{TBP}(x=20\%)$ /直链烷烃的辐解。测量得到了 BHP、羰基化合物、含氮有机物、羧基化合物的辐射化学产额分别为 $0.4(n(\text{HDBP}) : n(\text{H}_2\text{MBP}) = 4.3)$ 、 1.4 、 $0.2 \sim 0.3$ 、 $0.2 \sim 0.3$ 。为了探究硝酸浓度的影响, 选择体积比为 $1:1$ 的 TBP/直链烷烃体系, 硝酸浓度为 $0.16 \sim 1.6 \text{ mol/L}$ 的溶液, 受到 181.2 kGy 的吸收剂量, 检测各辐解产物的浓度。随着硝酸浓度的增加, 羧基化合物几乎线性增加, 含氮化合物也有明显的变化, 但 BHP 和羰基化合物变化不明显。作者还探究了 ^{238}Pu 浓度对 BHP 的辐射化学产额的影响, 当 ^{238}Pu 浓度较小时, BHP 的辐射化学产额随剂量线性增加, 但是 ^{238}Pu 的浓度达到 0.01 mol/L 时, BHP 的辐射化学产额变化变小。

Gao 等^[25]通过溶解 ^{238}Pu 和 ^{60}Co 分别作为 α 和 γ 辐射源模拟实际辐解环境下 TBP 的辐解。通过对洗涤后有机相 Pu 的滞留量来表征有机相辐解的大小, 并以吸收剂量、TBP 的体积分数、累积吸收剂量、 UO_2^{2+} 、 Zr^{4+} 等作为研究变量, 探究了它们对有机相辐解的影响。结果表明: Pu^{4+} 的滞留量在 α 和 γ 辐射条件下会有一定的不同, 两种吸收剂量的增强都会导致 Pu^{4+} 滞留量的增加。 α 吸收剂量的提高会使得 Pu^{4+} 的滞留量线性增加, 而 γ 辐射在累积吸收剂量增加到一定值后, 会使得 Pu^{4+} 的滞留量显著增加。辐射源为 α 辐射时, TBP 体积分数的减小会使得 Pu^{4+} 滞留量增加。辐射源为 γ 辐射时, TBP 的体积分数在 $15\% \sim 20\%$ 时, Pu^{4+} 的滞留量保持较小的水平。当这一数值减小或增大时, 这种影响的作用增强, 使得

Pu^{4+} 的滞留量增加。 UO^{2+} 与 Pu^{4+} 会竞争与辐解产物的结合,而 Zr^{4+} 会加速整个辐解的过程。

1.2 CMPO

目前 TRUEX 流程中使用到的萃取相组成为:CMPO($c \approx 0.2 \text{ mol/L}$)作为配体,正十二烷(NDD, $c \approx 3 \text{ mol/L}$)作为稀释剂,以及 TBP($c \approx 1 \text{ mol/L}$)用于作为相位调节剂改善CMPO配合物的溶解度并减小第三相产生。因此 CMPO 的辐解除了自身的辐解外,还受到 NDD、TBP、 H_2O 和 HNO_3 辐解产物的影响。

Mezyk 等^[26]的研究发现在水相含有 HNO_3 的情况下,CMPO 的辐解变慢,这归因于 NDD 自由基与硝酸水溶液中的阳离子反应,抑制了 NDD 自由基对 CMPO 的反应。

Groenewold 等^[27]开发了直接灌注电喷雾电离质谱(ESI-MS)方法,用于快速鉴定由 CMPO 形成的杂质化合物。对 CMPO 在 α 和 γ 条件下的辐照进行了鉴定,认为在 α 辐照下的 $G(-\text{CMPO})$ 比 γ 辐照下的 $G(-\text{CMPO})$ 低的原因在于低 LET 辐照下,自由基产生在径迹上,这些产生的自由基会扩散到体系中与配体发生反应,造成较大的 $G(-\text{CMPO})$ 。但高 LET 辐照时,在很短的径迹里产生了大量的自由基,这些自由基还未扩散开,就相互反应了一部分,使得 $G(-\text{CMPO})$ 的值比低 LET 时的 $G(-\text{CMPO})$ 小。ESI-MS 光谱还证明了 γ 辐照下首先发生断键的反应是与 H 的反应,断键的是酰胺键和 P—C 键(图 2 的 d, b 处)。 α 辐照下 CMPO 与 H_2O_2 发生氧化还原反应,使得 CMPO 被激发。ESI 的光谱推测出 CMPO 体系中含有二异丁基甲酰胺二异丁基乙酰胺,这表明 CMPO 会在 P—C 键和 C—C=O 中的碳碳键发生断裂(b, c 处)(图 2),断键后的自由基会与 H、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\cdot\text{OH}$ 反应,这四个自由基来自于 CMPO,前三者也有可能是来自于 NDD 的断键产生的自由基。

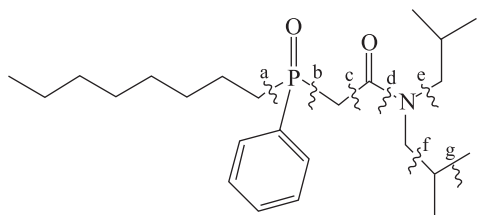
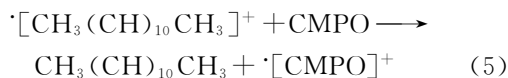
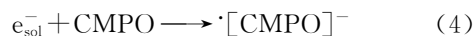


图 2 CMPO 的辐解路径

Fig. 2 Path of CMPO radiolysis

Mincher 等^[28]也使用 ESI-MS 方法对 0.1 mol/L CMPO/NDD 样品在中性水溶液和硝酸水溶液以及 γ 辐射的条件下进行产物鉴定,发现了由磷-亚甲基键裂解产生的辛基苯基次磷酸(OPPA)($m/z = 254$)、由辛基损失产生的苯基-N,N-二异丁基氨基甲酰基甲基氧化膦($m/z = 293$)、由酰胺基团断裂产生的辛基苯基氧膦基乙酸($m/z = 296$)和由于失去丁基而产生的辛基苯基-N-异丁基氨基甲酰基甲基氧化膦(单异丁基 CMPO)($m/z = 351$)。

CMPO 在 NDD 中的反应机理可能如式(4)–(5)。



Mezyk 等^[29]用皮秒脉冲辐解装置测定了该反应的反应速率常数为 $(1.30 \pm 0.11) \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

硝酸在辐射下产生的 HNO_2 、 NO_2^- 和 $\cdot\text{NO}_3$ 会和 NDD 的中间产物反应,从而解释了 $G(-\text{CMPO})$ 减小的原因。并认为硝酸辐解产生的最具有反应性的 $\cdot\text{NO}_3$ 与 CMPO 的反应导致了 C—N 键的断裂(式(6)–(7))。



且发现 CMPO 的辐照反应为零级反应,辐解速率与浓度无关。

Mincher 等^[30]还研究 α 粒子辐照条件下 CMPO 的辐解,发现 α 辐照对 CMPO 的辐解影响不明显,但在总剂量为 $20 \sim 38 \text{ kGy}$ 时,通过 ESI-MS 能检测到 DiBA、DiBFA、HO-DiBFA 和 DiBAA 等产物(图 3),这些产物对 CMPO 的萃取影响不大,当增加水相中的辐解产物 H_2O_2 的浓度时,发现对 CMPO 的浓度和辐解的影响也不大。增加 O_2 和 HNO_3 可以保护 CMPO 并降低 α 辐照的影响,这一点与 γ 辐照相同。

除此之外,Mincher 等^[31]研究了二戊基戊基磷酸酯(DAAP)萃取六价 Am 的性能,发现镧系中只有 Ce 能与之共萃,由于 Cm 的化学行为与三价镧系类似,所以 DAAP 可以选择性地在镧系、Cm 和 Am 的体系中分离 Am。由于 2,6-双[(2-乙基己基)膦基]甲基吡啶-N,P,P-三氧化物(NOPOPO)具有更简单的结构和对称的几何构型使得合成更容易,是一种潜在的可以替代

CMPO的萃取剂。Swancutt 等^[32] 对此研究了 NOPOPO 的辐解性能,并以 Am 和 Eu 的分离因子作为表征。在 10 kGy 的累积吸收剂量下,NOPOPO 对 Am 和 Eu 的分离因子基本上没有改变,但在高的剂量下,Am 和 Eu 的分离因子会有比较明显的下降,HNO₃ 浓度也会对辐解产生影响,因此认为 NOPOPO 至少有三种不同的辐解途径。并认为·OH会和 NOPOPO 的脂肪烃链上的 H 快速反应,促使 NOPOPO 的辐解。·NO₃ 也有同样的效果,但是速率会相比于·OH的反应慢。三异戊基磷酸酯(TiAP)作为 TBP 的改进,它具有相比于 TBP 更小的水相溶解度,更难形成第三相。Suresh 等^[33] 使用混合澄清槽模拟 TiAP 的 PUREX 流程,证明了 TiAP 的可行性。

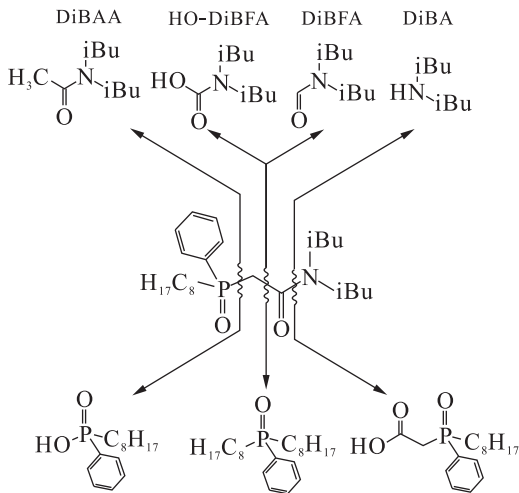


图 3 CMPO α 辐射分解的主要产物

Fig. 3 Main α-radiolytic decomposition products of CMPO

2 酰胺化合物

CMPO、三烷基氧膦(TRPO)、二十二烷基磷酸(DIDPA)等物质可以用于萃取高放废物(HLW)中的超铀元素,但是由于含有磷元素,会累积产生大量的二次废物,同时它们的辐解产物会严重影

响萃取性能。酰胺类化合物,由于化学元素组成只有 C、H、O、N,易于焚烧,近十年来受到广泛地关注。主要的酰胺化合物结构式示于图 4。

2.1 丙二酰胺

二甲基二丁基十四烷基-1,3-丙二酰胺(DMDBTDMA)和二甲基二辛基己基乙氧基丙二酰胺(DMDOHEMA)作为两种具有代表性的丙二酰胺类萃取剂,已经用于 DIAMEX 流程。但实际萃取过程中容易产生第三相,所以需要加入 DHOA 等有机物作为相改性剂。Yang 等^[34] 对加入二正己辛酰胺(DHOA)的DMDBTDMA/NDD 体系进行了 γ 辐照,用气相色谱仪(GC)分析辐解产物,认为 DMDBTDMA 辐解是由于 N—C_{烷基}、N—C_{羰基}、C—C_{羰基} 键的断裂引起的,在 100 kGy 的累积吸收剂量后,萃取性能开始显著降低。

离子液体(ILs)有着优良的物理化学性能,比如提供用于离子结合的粒子,较低的挥发性,高电导率、高极性和极高的金属离子溶解度^[35] (也存在着一定的争议^[36])。前面提到,在辐照的硝酸体系下,ILs 受到一定的保护作用,这对 ILs 在后处理中的实际应用是有利的。Patil 等^[37] 对 DMDBTDMA/ILs、DMDOHEMA/ILs 的体系进行了萃取和辐解的研究(ILs:1-丁基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺([C₄mim][NTf₂]),1-己基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺([C₆mim][NTf₂]),1-辛基-3-甲基咪唑鎓双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺([C₈mim][NTf₂])). DMDBTDMA/ILs 的萃取性能比 DMDOHEMA/ILs 好,但是在对两种体系辐解后的红外光谱(IR)分析1 641 cm⁻¹ 处的透射率,ILs 下的 DMDOHEMA 的抗辐解能力更高。在吸收剂量为 1 041.6 kGy 时,0.02 mol/L DMDOHEMA/ILs([C₄mim][NTf₂]) 的辐解率为 34.96%,主要分解产物为己醇和己甲基酮。0.02 mol/L DMDBTDMA/ILs([C₄mim][NTf₂]) 的辐解率为 47.19%,主要分解产物为 N-甲基-N-癸基-丁酰胺和十四烷。气相色谱-质谱联用仪

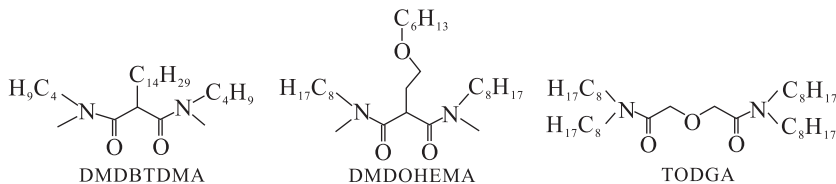


图 4 几种主要的酰胺化合物结构

Fig. 4 Molecular structures of several amide compounds

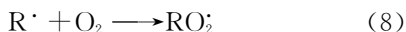
(GC-MS)的分析发现室温离子液体(RTIL)介质中丙二酰胺的降解机理类似于之前报道的二甘醇酰胺的自由基降解机理^[32]。

2.2 DGAs

由于 DMDBDTMA 和 DMDOHEMA 对镧系和铜系元素的分离因子在 10 以内,萃取效率较低,人们开始对 DGAs 的研究产生了浓厚的兴趣^[24]。DGAs 是一类二酰胺萃取剂,已经广泛用于对镧系元素分离的研究。DGAs 被公认为是从酸性乏燃料溶液中萃取回收镧系元素最有效的萃取剂之一。DGA 配体如 *N,N,N',N'*-四辛基二甘醇酰胺(TODGA)、苯二酚-双-4-正癸基苯胺(TBDA)、4,4'-亚甲基双(*N,N*-二缩水甘油基苯胺)(MBDA)和三(二甘醇酰胺)(T-DGA)在基于咪唑鎓的 ILs 中已经显示出比较好的萃取效果。

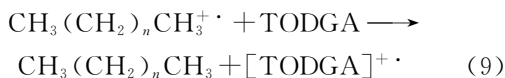
TODGA 和四(2-乙基己基)二甘醇酰胺(TEHDGA)是比较有代表性的两种 DGAs 物质。和丙二酰胺的性质类似,DGAs 也易产生第三相,通过加入 TBP、DHOA、癸醇作为相改性剂可以减少第三相的产生^[38-39]。Gujar 等^[40]对分别加入 TBP、DHOA、正癸醇和异癸醇的 TODGA/NDD 有机溶液进行了 γ 辐照分析,发现加入正癸醇作为相改性剂时,TODGA 的辐解最小,相改性剂对 TODGA 的改性能力排序为:正癸醇>异癸醇>TBP>DHOA。由于 TODGA 的辐解受到硝酸水溶液的保护,Mezyk 等^[29]认为 TODGA 的辐解主要是由 NDD 引起的。

在充气 的情况下, NDD 辐解产生的 e_{sol}^- 、 $CH_3(CH_2)_nCH_2\cdot$ 、 $\cdot CH_3$ 和 H 会和 O_2 发生式(8)的反应。



因此 TODGA 的辐解主要由 $CH_3(CH_2)_nCH_3^+\cdot$

引起,反应方程式为式(9)。



稀释剂的正电子空穴转移到了 TODGA 上,通过皮秒脉冲辐解技术,测定该反应的反应速率常数为 $(9.72 \pm 1.10) \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 。

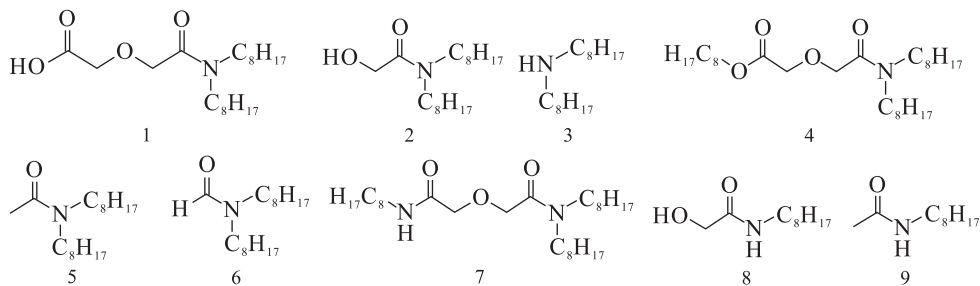
Sugo 等^[41]通过 3 MeV 串列加速器产生的 5 MeV He 粒子模拟真实高放废液中的辐射环境,对 TODGA/NDD 有机溶剂进行辐照。得到 $G(-TODGA) = 0.022 \pm 0.001$ 。用 Co 源进行照射得到的 $G(-TODGA) = 0.080 \pm 0.003$,这表明 TODGA 的抗 α 辐照性能几乎是抗 γ 辐照性能的 4 倍。主要原因是由于高 LET 辐照下产生了较高密度的局部中间产物,由于其相互反应使得浓度变小,从而使 TODGA 在 α 辐照下的影响较小。TODGA 在高 LET 和低 LET 辐照环境下具有不同的辐射稳定性,这与前面提到的 TBP 类似^[20]。

Deepika 等^[42]对 TEHDGA 的辐射研究发现它比 TODGA 有更高的辐射稳定性,并给出这归因于在高粘度体系下自由基的重组。

Galán 等^[43]通过大气压化学电离正离子模式并使用高效液相色谱-质谱联用技术(HPLC-MS)的检测方法对 TODGA 的辐解产物进行了研究。累积辐射 1 000 kGy,在没有硝酸时,TODGA 的辐射分解会更严重。在检测限以上,一共发现了 9 种辐解产物,其结构示于图 5。

最主要的两种辐解产物分别是化合物 2 和 5,在水相引入硝酸时,主要产物是化合物 2,在水相不引入硝酸时,主要产物是化合物 5。这 9 种产物的分配比(*D*)都很小甚至没有萃取能力,这也证明了 TODGA 的辐解产物不能保持原有的萃取性能。

由于 TODGA 对裂变元素有一定的萃取能



TODGA 与 TPH/辛醇体积比为 19 : 1

图 5 TODGA γ 辐解的 9 种主要产物

Fig. 5 9 main γ radiolytic decomposition products of TODGA

力,而作为次锕系元素的萃取剂,这一点是希望被抑制的。通过对 TODGA 的改性,得到其中两种甲基化的 TODGA^[44-45]:甲基四丁基二甘醇酰胺(MeTODGA)和二甲基四丁基二甘醇酰胺(Me₂TODGA)。通过甲基化后,发现 MeTODGA 对裂片元素的选择性降低,而次锕系元素的萃取性能降低在可接受的范围。Galán 等^[43]研究了 MeTODGA 和 Me₂TODGA 的辐射稳定性。这两种 TODGA 衍生物的主要辐解途径是由于醚键的断裂,MeTODGA 是在 TODGA 的醚键的碳上将一个氢取代为甲基,Me₂TODGA 是在 TODGA 的醚键的两个碳上分别取代一个氢为甲基。在中性下的辐解发现:MeTODGA 的辐解速率比 TODGA 快,原因可能是增加的甲基使得另一侧的 C—O 键减弱,容易断开。增加了两个甲基的 Me₂TODGA 则对 C—O 键起到了保护作用,比大多数的 TODGA 衍生物的辐解速率要慢。但与 TODGA 的性质不一样的是,硝酸水溶液对这两种物质有着加剧辐解的影响。所以甲基化后的 TODGAs 虽然保护了取代的键,但是激活了分子内其它稳定的键。总体上说,MeTODGA 和 Me₂TODGA 的辐射稳定性和其他的 TODGAs 相当。

Sengupta 等^[46]对 TODGA 进行了更大胆地改性,在一个三联胺分子上接三个 TODGA 分子,得到 T-DGA,这种物质对次锕系元素的萃取性能有明显的增强,在硝酸浓度为 0.01 mol/L 时,0.001 mol/L 的 T-DGA 的 ILs 溶液萃取 Am(Ⅲ)的分配比为 1 518,0.001 mol/L 的 T-DGA 的 NDD 溶液对 Am(Ⅲ)的分配比也是同等条件下 TODGA 的 500 倍。Sengupta 等^[46]对 T-DGA 的抗辐解能力也进行了一定的研究,发现在 1 000 kGy 的累积 γ 辐照下,T-DGA 的 ILs 溶液对 Am(Ⅲ)的分配比降低了 60%,而此前报道^[47]的萃取 Cs 的冠醚的 ILs 溶液在 550 kGy 的累积 γ 辐照后的萃取能力下降了 95%,1 000 kGy 累积 γ 辐照的 TODGA/NDD 溶液对 Am(Ⅲ)的分配比也降低了 95%^[48],因此 T-DGA/ILs 溶剂可能是潜在可替代 TODGA/NDD 溶剂的次锕系元素萃取体系。T-DGA/ILs 溶液的辐射稳定性较高的原因可能和高粘度下的自由基重组有关^[29]。

在 DGAs 体系中增加的相改性剂的自由基也会对配体产生破坏,加入含磷的相改性剂也会引起含磷萃取剂产生二次废物等相似的问题。而 Ravi 等^[49]证明了不对称的 DGA 能使萃取剂获

得较好的减少产生第三相的性能。这一思路避免加入相萃取剂带来的问题。*N,N*-二十二烷基-*N',N'*-二辛基-3-氧杂戊烷-1,5-二酰胺(D³DODGA)正是这种类型的 DGA。Roscioli-Johnson 等^[50]通过对 0.50 mol/L D³DODGA 的 NDD 溶液在不同条件下的辐照实验表明,D³DODGA 的辐解不受水相硝酸浓度和充气的影响。说明酸性条件下产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{NO}_3$ 或 $\cdot\text{NO}_2$ 对 DGAs 辐解的影响并不那么重要。Ravi 等^[51]通过比较辐解后的 D³DODGA 加入 NDD 对 Am(Ⅲ)的萃取性能以及 D³DODGA/NDD 体系辐解后对 Am(Ⅲ)的萃取性能,发现 NDD 的辐解产物会很大程度上加速 D³DODGA 的辐解,降低萃取性能。Sugo^[52]、Zarzana 等^[53]也认为 D³DODGA 最可能的辐解机制是与稀释剂的直接辐解产物的反应。通过超高效液相色谱仪(UHPLC)和 ESI-MS 的检测,发现 D³DODGA 的辐解和 TODGA、T(EH)DGA、MeTODGA 和 Me₂TODGA 等 DGAs 的辐解速率没有差异性,辐解近似一级反应。在酸性条件下,酰胺氮原子上相连的键更容易断裂,如 N—C_{烷基} 和 N—C_{烷基}。在无酸环境中,C—O_醚 并且 C—C_{烷基} 键的断裂则占主要部分。

DGA 功能化的离子液体 DGA-TSIL 相比于 CMPO 等萃取剂而言具有很多优秀的性质。Sengupta 等^[54]对 DGA-TSIL 萃取镧系元素进行研究,并研究了它的辐射稳定性。尽管在 1 000 kGy 的累积辐照剂量下,Am(Ⅲ)的分离因子有 15% 的损失,但是相比于其他的萃取剂而言,仍具有优秀的抗辐照性能。

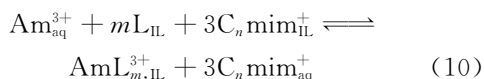
Shkrob 等^[35]对 DGAs 类萃取剂的辐解进行了系统的研究,表明 DGAs 的辐解主要是由于它们的 C—H、C—N 和 C—O 键断裂而发生裂解。电子激发酰胺三重态的能量大概在 5 eV 左右,这足以解离三重态分子中所有的化学键。所以作者认为 DGAs 自辐解主要是由于吸收辐射使酰胺激发达到三重态后,释放的能量使 C—H、C—N 和 C—O 键发生断裂,激发态的自由离子也能促使这一行为的发生。在试验中发现,在这些芳香族 ILs 溶液中形成主要自由基的速率和在纯 DGAs 中无明显差别。通过电子顺磁共振(EPR)光谱,并没有发现 ILs 溶剂到溶质的有效电荷和能量转移,也没有证据表明至少在低温基质中自由基阳离子的解离态被溶剂淬灭或清除。这证明了以下结论:大多数常见类型的离子液体不能用

于保护基态或者激发态的中性或带正电荷状态的萃取剂碎片。

2.3 DGAs 官能化杯芳烃

自从 2008 年杯芳烃被日本金泽大学 Ogoshi 课题组^[55]制备后,几乎掀起了研究杯芳烃的热潮。杯芳烃具有众多的优点,在核工业中,可被用于后处理过程。DGAs 具有分离因子高等优点,将 DGAs 配体结合在杯芳烃上,发现能进一步提高对镧系元素的分离因子^[56]。

Mohapatra 等^[57]研究了杯[4]芳烃-四-二甘醇酰胺(C4DGA)在 ILs 为 $[C_8mim][NTf_2]$ 的体系下(图 6 中化合物 L-I)的辐射稳定性,为了进行比较,对有相似上官能团和下游能团的 L-II 和 L-III 进行了相同的辐射实验,结果发现:在 0.01 mol/L 硝酸水溶液中, L-III 萃取 Am(III) 的性能比 L-I、L-II 低三个数量级。这可能是因为在宽边缘的官能化 C4DGA 与金属离子络合过程中产生了更高的立体化学应变。而在硝酸浓度增加时, L-II 和 L-III 对 Am(III) 的分配比显著降低,而 L-I 的分配比无明显变化, $D(Am)$ 在 5 500 左右。说明 L-II 和 L-III 对 Am(III) 的萃取机理遵从常规的离子交换萃取机理,但是 L-I 可能存在着显然不同的萃取机理, ILs 体系的 C4DGA 可能的萃取机理如式(10)。



对三种 C4DGA 在 $[C_8mim][NTf_2]$ 体系的辐射研究发现, L-I 的辐射稳定性最佳, 500 kGy 的累积 γ 辐照后, $D(Am)$ 仅仅观察到 7% 的降低, 1 000 kGy 的累积 γ 辐照后, $D(Am)$ 观察到有 37% 的降低。目前的结果表明,以 ILs 为稀释剂的溶剂体系大多有较差的辐射稳定性。但是性能数据表明, C4DGA 比 DGA 官能化的特殊离子液体体系萃取镧系元素有更好的前途。

Sengupta 等^[58]对上述三种 C4DGAs 的辐射稳定性用 EPR 和 GC-MS 进行研究,发现以 ILs 为稀释剂的体系比以 NDD 和异癸醇(体积比 19 : 1)为稀释剂的体系要更稳定。在 500 kGy 累积 γ 辐射下, TODGA、L-I、L-II 和 L-III 以 $[C_8mim][NTf_2]$ 作为稀释剂的离子液体体系的 $D(Am)$ 值分别降低 6%、20%、38% 和 7%,而在分子稀释剂体系(NDD 与异癸醇(体积比 19 : 1))的情况下, $D(Am)$ 分别下降 73%、55%、22% 和 52%,与 Mohapatra 等^[56]的数据基本一致。这表明 ILs 会对 C4DGA 的辐解起到抑制作用。TODGA/(NDD/异癸醇)(体积比为 19 : 1)体系中 TODGA 辐解速率比 TODGA/NDD 体系高。这说明异癸醇这一相改性剂会加速 TODGA 的辐解。

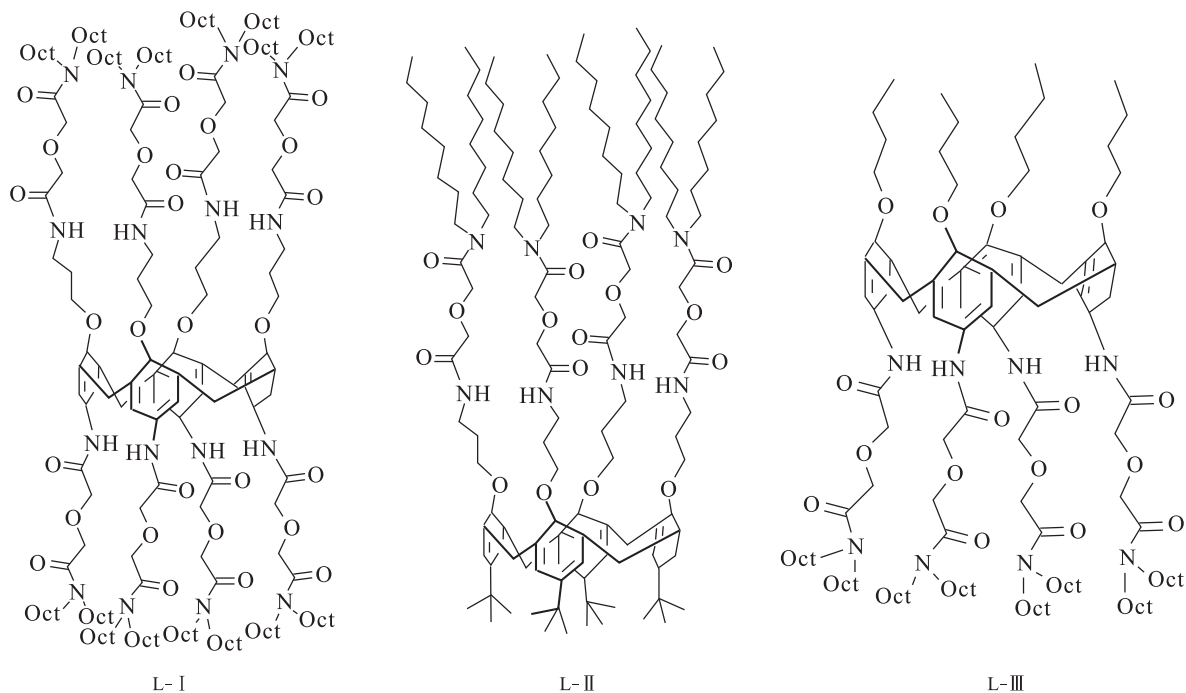


图 6 三种 C4DGA 的化学结构

Fig. 6 Chemical structures of three C4DGA molecules

Sengupta^[59]研究了三种杯芳烃(P5DGAs)在辐照条件下对 Pu(IV)的萃取性能(结构示于图7)。发现 500 kGy 剂量下观察到不同离子液体中的萃取效率(Y)降低 8%~30% ($\Delta Y(L-1) \approx 8\%$, $\Delta Y(L-2) \approx 19\%$, $\Delta Y(L-3) \approx 27\%$), 1 000 kGy 剂量下观察到不同萃取剂体系下的萃取效率降低 20%~51% ($\Delta Y(L-1) \approx 20\%$, $\Delta Y(L-2) \approx 39\%$, $\Delta Y(L-3) \approx 51\%$)。P5DGAs 也有着较优秀的抗辐照能力, L-1 型萃取剂的抗辐照性能尤为突出。

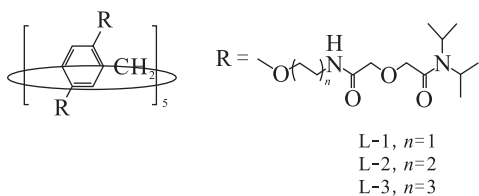


图7 三种 P5DGAs 的化学结构

Fig. 7 Chemical structures of three P5DGAs molecules

3 含氮杂环化合物

An(Ⅲ)比 Ln(Ⅲ)偏软一些,与电负性较弱的软原子 S 或 N 结合能力较强,因此目前的三价镧钪分离萃取剂均基于含 S 或 N 的官能团,以期

对 An(Ⅲ)表现出较好的选择性。含 N 杂环类萃取剂系列符合 CHON 原则(只含有 C、H、O、N 元素,废物易于焚烧处理,二次污染少),且在高浓度酸体系中仍对 An(Ⅲ)具有很高的选择性,是最有希望用于 An(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分离的萃取剂。目前几种主要的含氮杂环类萃取剂分子结构示于图 8^[60]。

3.1 BTP/BTBP

烷基取代的双-三嗪基-吡啶(BTP)萃取剂于 1999 年首次开发成功^[61],随后发展出了多种不同取代结构的 BTP 类萃取剂^[62-64]。BTP 的萃取动力学较快,但在强电离辐射作用下存在被空气氧化和水解问题^[65]。于是研究人员合成出稳定性较高而且更容易实现反萃的四齿、杂环分子 6,6'-双-(5,6-二烷基-1,2,4-三嗪-3-基)-2,2'-联吡啶(BTBP)类萃取剂。近十年来, Fermvik 等^[66-69]对 BTBP 类萃取剂进行了较系统地研究。

Fermvik 等^[66]对 4-叔丁基-6,6'-双-(5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢苯并[1,2,4]三嗪-3-基)-[2,2']联吡啶(MF2-BTBP)的辐射稳定性进行了探究,通过使用 1.2 kGy/h 高剂量率和 15 Gy/h 的低剂量率对 0.01 mol/L MF2-BTBP/环己酮体系进行辐照累积至 100 kGy,以 Am 和 Eu 的分配

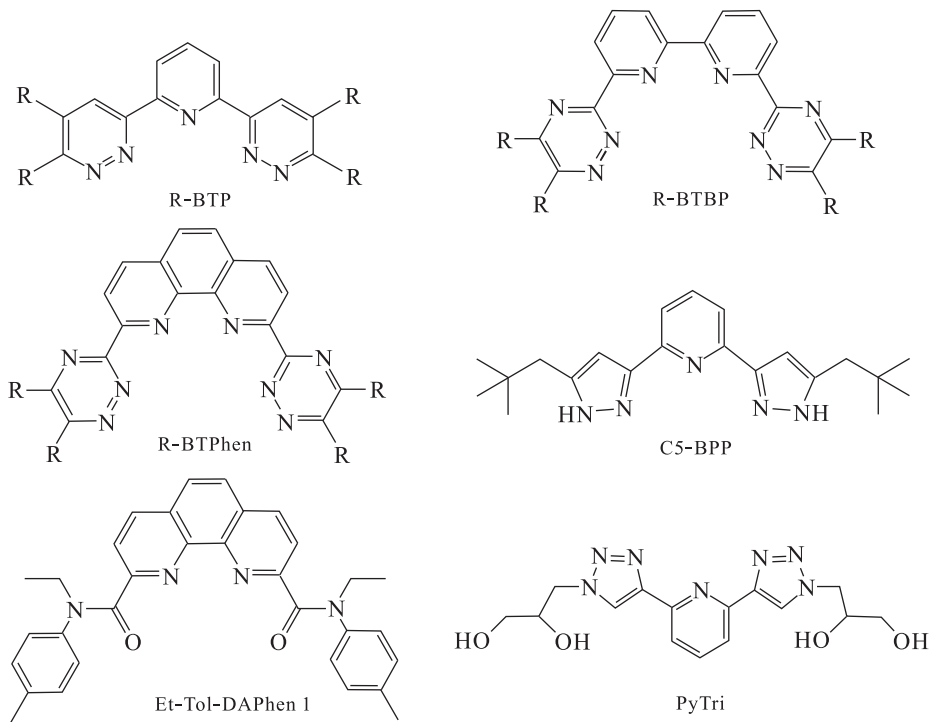


图8 几种主要的含 N 杂环类萃取剂分子结构^[60]

Fig. 8 Molecular structures of various nitrogen-containing heterocyclic extractants^[60]

比作为表征探究 MF2-BTBP 的辐射稳定性,结果表明低剂量率下的 MF2-BTBP 的损失更少。

Fermvik 等^[67]对 6,6'-双-(5,6-戊-[1,2,4]三嗪-3-基)-[2,2']联吡啶(C5-BTBP)也进行了辐射稳定性的研究,溶液体系为 0.005 mol/L C5-BTBP/己醇、0.005 mol/L C5-BTBP/环己酮,累积吸收剂量为 20 kGy。实验结果表明,C5-BTBP 在己醇中的辐解速率比在以环己酮为溶剂中的辐解速率快。可能的原因是环己酮的电离电势高,环己酮的化学共振结构和稳定的酮基也使得辐射稳定性更好,另外酮类有不饱和键,辐解中间产物可以竞争电子等自由基,从而减少自由基等中间产物对 C5-BTBP 的损伤。在剂量率增大时,C5-BTBP 的辐解速率也随之增加,但是辐解产物的种类却随之减少。

Fermvik 等^[68]对 C5-BTBP 的 α 辐射稳定性以及 γ 辐射稳定性进行了比较。 α 辐射源来自于 2.7 MBq/mL 的 ^{241}Am (III),并以 ^{241}Am (III)的分配比作为表征。在对比 α 和 γ 辐射时发现,在 10 kGy 的累积剂量内,两种辐射对 C5-BTBP 辐解有大致相同的效果,当 α 辐射累积剂量大于 10 kGy 时,C5-BTBP 对 Am(III)的分配比有很明显的下降。Fermvik 等^[69]在 γ 辐照后确认了相同的辐解产物。

Fermvik 的研究工作虽然表明 C5-BTBP 不是一个合适的后处理萃取剂,但是他研究 C5-BTBP 的辐解产物,确定了断键的位置,为今后合成更好的萃取剂提供了参考,同时也证明了溶剂对萃取剂的影响,排除了己醇作为溶剂的可能性。

6,60-双(5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢-苯并[1,2,4]三氮杂-3-基)[2,20]联吡啶(CyMe₄-BTBP)是当前 SANEX 流程中使用的萃取剂。Magnusson 等^[70]对其辐射稳定性进行了研究。用组成为 15 mmol/L CyMe₄-BTBP、0.25 mol/L DMDOHEMA 的正辛醇溶液萃取模拟真实萃取环境下的 ^{241}Am (III)和 ^{244}Cm (III),通过改变 ^{241}Am (III)和 ^{244}Cm (III)的浓度来实现改变 α 辐射的剂量率,结果表明:在 0.2~1 kGy/h 的吸收剂量率下,总剂量达到 120 kGy 之前, $D(\text{Am(III)})$ 没有明显减少;当剂量率为 1 kGy/h、总剂量为 375 kGy 时, $D(\text{Am(III)})$ 从起始的 12 降低为 7; γ 辐照下,总剂量为 1 200 kGy 时, $D(\text{Am(III)})$ 降低到 2。 γ 辐解速率是 α 辐解速率的 1.4 倍。

HNO_3 被证明可以提高 CyMe₄-BTBP 的辐

射稳定性。对比在水相中是否加入 HNO_3 ,发现 HNO_3 对 CyMe₄-BTBP 的长期稳定性起到了重要的作用。在水相中加入 0.1~0.4 mol/L HNO_3 时,10 mmol/L CyMe₄-BTBP/正辛醇有机体系对 Am 和 Eu 的萃取效率更高,同时 SF(Am/Eu)在辐照过程中,基本保持不变。通过使用高效液相色谱质谱联用技术(HPLC-MS)对辐照产物进行测量,发现在纯有机溶剂体系中能检测到大量的辐解产物,但在加入硝酸水溶液后,只能使用 HPLC-MS 观察到正辛醇加成到 CyMe₄-BTBP 的物质。

波兰核化学与技术研究所 Sulich 等^[71]用脉冲辐解方法研究了 2,6-双(5,5,8,8-四甲基-5,6,7,8-四氢-苯并[1,2,4]三嗪-3-基)吡啶(CyMe₄-BTP)、CyMe₄-BTBP、6,60-双(5,6-二乙基-[1,2,4]三嗪-3-基)-[2,20]联吡啶(C2-BTBP)、C5-BTBP 等四种 BTP/BTBP 类配体在正辛醇中的中间产物及相关反应动力学。正辛醇辐解会产生 e_{sol}^- 和一系列不同结构的羟烷基自由基,上述四种萃取剂与 e_{sol}^- 的反应速率常数高达 $10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$,吡啶环或三嗪环有可能受 e_{sol}^- 攻击产生辐射损伤,而通过向体系中加入二苯甲酮,羟烷基自由基可被清除,从而保护萃取剂。

3.2 BTPPhen

BTBP 类萃取剂由于其萃取动力学较慢,需要加入相转移催化剂(如 DMDOHEMA 或 TODGA 等),增加了体系的复杂程度。英国 Reading 大学在此基础上设计合成了 BTBP 的类似物——双-三嗪-邻菲罗啉(BTPPhen),邻菲罗啉刚性骨架使其与 An(III)的络合物热力学稳定性更高,从而具有更快的萃取动力学和更高的选择性($\text{Da} \leq 1\ 000$, $\text{SF}(\text{Am}/\text{Eu}) \leq 350$)^[72-73]。

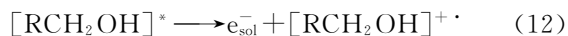
翟茂林和韦悦周等研究了 BTP 和 BTPPhen 类萃取剂在酸性离子液体[C_2mim][NTf_2]₂中的辐射效应及辐解产物^[74-75]。吸收剂量达 400 kGy 时,2,6-二(5,6-二异丁基-1,2,4-三嗪-3-基)吡啶(isobutyl-BTP)在[C_2mim][NTf_2]₂中仍能保留将近 40% 的萃取能力,而在正辛醇中已几乎丧失萃取能力;BTPPhen 在含高浓度硝酸的[C_2mim][NTf_2]₂体系中同样表现出比正辛醇体系中更高的辐射稳定性,吸收剂量小于 200 kGy 时,萃取性能基本不受影响。

3.3 BPP

考虑到工业化的可行性,吡啶被引入吡啶骨

架上以代替三嗪类萃取剂。国内外研究人员先后合成出一系列分离能力与 BTP/BTBP 相当的双-吡啶-吡啶类(BPP)萃取剂,以期可代替前者用于后处理流程中,但使用 BPP 时需在有机相中加入 2-溴己酸才能使其获得 An(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分离能力^[76-77]。

Wilden 等^[78]对 2,6-双(5-(2,2-二甲基丙基)-1H-吡啶-3-基)吡啶(C5-BPP)的辐射稳定性进行了一定的研究。通过高效液相-高分辨质谱联用(HPLC-HRMS)技术,对 0.01 mmol/L C5-BPP/0.5 mol/L 2-溴己酸/正辛醇溶剂的 γ 辐解产物进行分析。醇类的辐解反应如式(11)~(13)。



由于 C5-BPP 有不饱和的碳碳双键,使得正辛醇自由基可以与其加成,生成加成产物。同时又有反应如式(14)。



H 也会与 C5-BPP 的不饱和碳碳双键加成。由于 C5-BPP 的碳碳双键较多,最多在 C5-BPP 上可加成 6 个正辛醇自由基。通过 HPLC-HRMS 的检测,没有发现侧链或者吡啶基团断开,所以基本上所有的 C5-BPP 的辐解均是通过 H 和正辛醇自由基加成被消耗掉的。通过对固态的纯 C5-BPP 进行辐解,当累积剂量为 330 kGy 时,也并未发现辐解产物,这进一步验证了 C5-BPP 的辐解机理。溶剂自由基对 C5-BPP 的辐解作用被称为敏化效应。通过对比纯溶剂的辐解,发现纯溶剂的辐解比加入 C5-BPP 和 2-溴己酸的辐解还要快。在 77 kGy 的累积剂量下,有机相的 C5-BPP 基本被辐解完全,而混合水相硝酸溶液后,在 150 kGy 的累积剂量下,C5-BPP 则只辐解 30%,证明了硝酸对 C5-BPP 有明显的保护作用。

3.4 DAPhen

石伟群等结合 BTPhen 和二酰胺-吡啶(DAP)两类萃取剂的各自优势,在刚性邻菲罗啉骨架上引入其它酰胺类侧基,通过相对论效应和密度泛函量子化学计算优化筛选合理萃取剂结构,设计合成了四齿邻菲罗啉二酰胺类萃取剂(Et-Tol-DAPhen)^[79-80]。Et-Tol-DAPhen 结合了对 An(Ⅲ)有较强结合能力的软原子 N 和对轻锕系元素有较强结合能力的硬原子 O,可实现 Ln(Ⅲ)中 MA 和轻锕系元素(原子序数小于等

于 Pu 的锕系元素)的分离。实验和理论计算均表明 Et-Tol-DAPhen 在酸性环境中对 Th(Ⅳ)、U(Ⅵ)、Am(Ⅲ)具有较强的分离能力。理论计算表明,若能形成内酰胺进一步增加骨架结构刚性,则有望使萃取剂获得最佳的 An(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分离因子^[16]。

3.5 PyTri

此前,对含氮杂环的改性主要是用于有机相选择性萃取 An(Ⅲ)元素。Macerata 等^[81]通过在 2,6-二乙炔基-吡啶上改性得到吡啶-2,6-双(1H-1,2,3-三唑-4-基)(PyTri),该含氮有机物中增加了羟基基团,使得改性后的 PyTri 具有亲水性,引入 N₃ 配位原子,实现选择性淋洗 An(Ⅲ)系元素,从而具有在水相中反萃 An(Ⅲ)的能力,三种改性 PyTri 的合成路径示于图 9。

配体 1 的引用(0.1 mol/L)可以使得原本的 0.2 mol/L TODGA/煤油体系对 Am(Ⅲ)的分配比降低两个数量级。在 100 kGy 累积剂量(2.5 kGy/h 和 0.14 kGy/h)和 200 kGy 累积剂量(2.5 kGy/h)时,PyTri 只被辐解 4% 和 9%。这表明 PyTri 有望作为一种可替代的新型洗涤剂。

萃取剂自身的结构是其辐射稳定性的决定因素,骨架结构和侧基上的取代基均有不容忽视的影响^[19]。虽然邻菲罗啉刚性骨架增加了 BTPhen 对 An(Ⅲ)的选择性,但它的电子效应对配位基团电子云密度的影响使 BTPhen 辐射稳定性低于 BTP/BTBP^[82]。若在与 An(Ⅲ)配位的侧基上引入新的取代基,这些取代基的电子效应也会影响萃取剂的辐射稳定性。如三嗪环上取代基为环烷基的 CyMe₄-BTBP 辐射稳定性高于取代基为直链烷基的 C5-BTBP^[83],在环烷基上再引入共轭结构芳香基团得到的 2,6-双(9,9,10,10-四甲基-9,10-二氢-1,2,4-三氮杂-anthrane-3-基)吡啶(BzCyMe₄-BTP)辐射稳定性远高于 CyMe₄-BTP^[84]。因此在设计新型萃取剂时,可以在萃取剂关键基团上添加保护基团,能显著提高其辐射稳定性,避免辐射分解带来的不利影响。

4 其他新型萃取剂

上述配体主要是对后处理过程中四个主要步骤^[85]中第一步、第三步和第四步的分离,用于裂片元素分离(主要为 Sr 和 Cs)的萃取剂的辐射稳定性还没有报道。清华大学徐超等^[85]在对近期 Sr 和 Cs 的湿法萃取已经有了比较详细的综述,

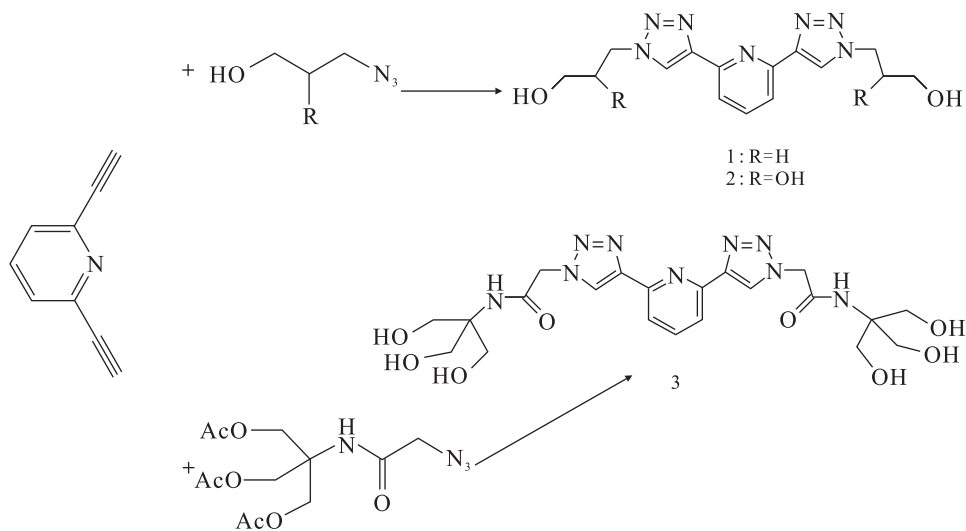


图9 三种改性 PyTri 的合成路径

Fig. 9 Synthesis paths of three modified PyTri

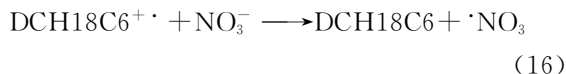
氯化钴二碳酰胺(CCD)、冠醚和杯冠被认为是最有希望和广泛研究的萃取剂。但 CCD 类萃取剂需要以硝基苯作为溶剂,该体系被认为有毒且易燃,所以近年来对裂片元素萃取剂的研究主要集中在冠醚和杯冠上。

4.1 冠醚

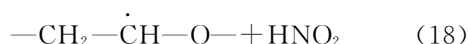
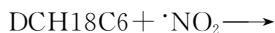
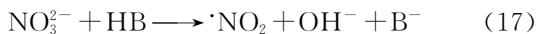
东京大学^[86]通过脉冲辐解和激光光解技术对水相中重要的自由基 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{NO}_3$ 等与冠醚和类似物的反应速率常数进行了测定,这也是第一篇研究冠醚和 $\cdot\text{NO}_3$ 的动力学行为的文章,有助于理解实际后处理中冠醚的稳定性。通过研究 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{NO}_3$ 与 12-冠-4 (12C4)、15-冠-5 (15C5)、18-冠-6 (18C6) 和 1,4-二恶烷(6C2)的化学动力学行为,发现 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与冠醚的反应使自由基转移到冠醚上产生冠醚自由基,且自由基与冠醚的反应速率与冠醚、自由基的种类以及水溶液阳离子的浓度有关。整体来讲,冠醚中的环越大,自由基与之反应速率常数越大。在 6C2 体系中,三种自由基与 6C2 的反应速率大小排序为: $\cdot\text{OH} > \cdot\text{SO}_4^- > \cdot\text{NO}_3$ 。值得注意的是, H^+ 浓度对 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 与冠醚的反应速率常数的影响是成比例线性变化的,而 $\cdot\text{NO}_3$ 与冠醚的反应与 H^+ 浓度不成比例,而 $\cdot\text{NO}_3$ 与冠醚的反应级数也与冠醚的结构和阳离子的种类有关。因此 $\cdot\text{NO}_3$ 与冠醚的反应更为复杂,而更深层次的机理还需要进一步探讨。

俄国学者 Zakurdaeva 等^[87]通过 X 射线能量辐射低温下的二环己烷并-18-冠-6 (DCH18C6) 与碱性稀土金属硝酸盐体系,发现在低剂量时

(40 kGy, 77 K), NO_3^{2-} 是主要的辐解中间产物。于是提出了一个大胆的猜想,在低剂量时,冠醚吸收的能量通过转移到 NO_3^- 上,从而保护冠醚本身,这一现象的解释可以描述为冠醚正电子自由基的正电子空穴转移到了 NO_3^- 上,用式(15)–(16)可以描述。



而在 40 284 kGy 的累积辐照过程中,通过 EPR 的分析,发现了 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ 自由基的产生,同时也检测到 NO_3^{2-} 浓度的降低。这一过程现象的产生源于 $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ 生成反应的二级反应,反应机理如式(17)–(18)。



从 77~298 K 的红外光谱(FTIR)分析可以得知,不同种类碱土金属阳离子对冠醚的辐解影响不大,从而证明了一个结论:硝酸盐体系对冠醚影响最大的是 NO_3^- 。

冠醚 DCH18C6 对 Sr^{2+} 有较好的选择性。对 DCH18C6 的辐射稳定性的研究已经有了比较系统的阐述^[88],但是对于 Sr^{2+} 与 DCH18C6 的配合物的稳定性此前还未有报道。北京大学彭静课题组对该配合物的 γ 辐射稳定性进行了研究^[89]。通过对 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物辐

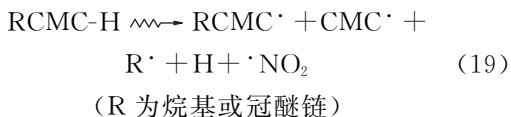
射稳定性的研究发现参与形成晶体的游离 HNO_3 在辐照过程中被分解,高剂量下(450 kGy)冠醚环的 C—H 键发生氧化,产生羟基和羰基等基团,但 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DCH18C6}$ 配合物的内层 S—O 配位结构没有发生明显变化,表明配合物的配位结构具有很好的耐辐照稳定性。

离子液体作为优秀的溶剂,是一类很有希望的新型溶剂。翟茂林课题组对基于离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 的 3 种冠醚(DCH18C6、4', 4' (5'')-二(叔丁基环己烷)-18-冠-6(DtBuCH18C6)和苯并-18-冠-6(B18C6))溶剂体系进行了辐射稳定性的评估^[90]。辐射稳定性依次为: $\text{DCH18C6}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2] > \text{DtBuCH18C6}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2] > \text{B18C6}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 。在 500 kGy 的累积剂量下, $\text{DCH18C6}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 和 $\text{DtBuCH18C6}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 体系对 Sr^{2+} 的萃取效率分别只下降 14.4% 和 18.2%。说明在高吸收剂量下, $\text{DCH18C6}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 和 $\text{DtBuCH18C6}/[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 体系表现出比较好的辐射稳定性,对 Sr^{2+} 仍然保持较高的萃取性能。

4.2 杯冠

文献[91]报道 0.001 mol/L 杯冠/苯基三氟甲基砷(PTMS)的萃取体系在酸性水溶液中对 Cs(I) 有较好的萃取效率。因此 Jagasia 等^[92]对主要的几种杯冠(芳烃-双-冠-6(CC)、杯[4]芳烃-苯并双-冠-6(CBC)、杯[4]芳烃-萘-双-冠-6(CNC)、双-(辛氧基)杯[4]芳烃-单-冠-6(CMC))在 PTMS 溶剂中的辐射稳定性进行了研究,浓度均为 0.001 mol/L。

通过 GC-MS 的分析认为烷基或冠醚键上的自由基会发生裂解、氧化和取代,最后形成的产物中包括杯芳烃的硝基衍生物和冠醚等,这与 Lamouroux 等^[93]通过 HPLC-MS 对杯芳烃冠醚辐解产物的分析结果一致。Jagasia 等^[92]通过 GC-MS 的分析证明了可能的辐解机理(式(19))。



在以 2.5 kGy/h 的剂量率辐射下,累积吸收剂量为 1 000 kGy 时,CC、CBC、CNC 和 CMC 对 Cs 的分配比 $D(\text{Cs})$ 分别下降 75%、76%、89%、90%。由此可知 CC 和 CBC 的辐射稳定性相当,但由于 CBC 对 Cs 的分配比更高,所以 CBC 是较为理想的萃取剂。

4.3 亚砷

除了以 N、P、O 作为配位原子外,含有 S 原子的亚砷对 Pu^{4+} 以及六价 f 区元素有较好的亲和力。Priya 等^[94]研究了烯丙基苯基亚砷(APSO)、苄基甲基亚砷(BMSO)、二异丁基亚砷(DISO)和二己基亚砷(DHSO)在 1-乙基-2,3-二甲基咪唑氯化物(imCl)和双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺锂盐($\text{Li}[\text{NTf}_2]$)两种离子液体中对 UO_2^{2+} 的萃取和辐射稳定性。同期,Gupta 等^[95]也比较了 APSO、BPSO 和 BMSO 分别在 $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ 和 1-丁基-1-甲基哌啶双酰亚胺两种离子液体中对 Pu^{4+} 和 PuO_2^{2+} 的萃取和辐射稳定性。综合认为:含有 SO 结构的亚砷的萃取速率较慢,这与离子液体的粘度有一定的关系,但辐射稳定性都比较好,尤其以苯基取代的 APSO 辐射稳定性最佳;在 500 kGy 的累积吸收剂量下,APSO 对 Pu^{4+} 和 PuO_2^{2+} 的分配比只降低 10%~15%,在 1 000 kGy 的累积吸收剂量下,APSO 对 UO_2^{2+} 的分配比只降低 15%,表明基于离子液体的 APSO 对后处理中 Pu 和 U 的萃取很有前景。

5 总结与展望

不同种类的萃取剂由于含有不同的基团,会产生不同类型的辐解过程,总结可知萃取剂断键的位置主要是基团与邻碳相连的键,如 N—C_{烷基}、N—C_{烷基}、C—C_{烷基}、P—C_{烷基} 等。萃取剂的辐解受到自身辐解、水相和稀释剂等多方面的影响。

自身的辐解主要受到吸收剂量和辐射类型的影响。辐射总剂量在 100~500 kGy 时,萃取剂辐射稳定性便开始降低。低 LET 辐照对萃取剂的影响大于高 LET 辐照产生的影响,以 TBP 为例,低 LET 辐照条件下的 $G(-\text{TBP})$ 几乎是高 LET 辐照条件时 $G(-\text{TBP})$ 的三倍。 α 辐照下的 G 值比 γ 辐照下的 G 值低的原因在于低 LET 辐照下,自由基产生在径迹上,这些产生的自由基会扩散到体系中与配体发生反应,造成较大的 G 值,但高 LET 辐照时,在很短的径迹里产生了大量的自由基,这些自由基还未扩散开,就相互反应了一部分,使得 G 值比低 LET 时的 G 值小。

除了自身的辐照分解外,萃取剂的辐解途径还来自于水溶液和稀释剂。水溶液中的 NO_3^- 受到辐照时产生 $\cdot\text{NO}_3$ 等自由基,由于氧化性较强,这些自由基会夺得萃取剂的电子,使得萃取剂发生解离,而以易发生辐解的有机溶剂作为稀释剂

时,稀释剂便成为萃取剂解离的最大影响因素。以 NDD 稀释剂为例,在辐照环境中,NDD 会产生 H 、 e_{sol}^- 和有机物裂片自由基等,这些物质都会与萃取剂直接接触并进行反应,加速萃取剂的解离。ILs 作为一种新型稀释剂,在辐射稳定性上比传统稀释剂表现更加优秀。以 ILs 为稀释剂的有机相的辐射稳定性高,可能与 ILs 较高的粘度有关,在高粘度下,部分自由基重组,从而减小了对萃取剂的直接伤害。增加 O_2 和 HNO_3 可以减少部分萃取剂如 CMPO、 $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ 因 α 和 γ 辐照产生的影响,原因可能在于 O_2 以及 HNO_3 的辐照中间产物 HNO_2 、 NO_2^- 和 $\cdot\text{NO}_3$ 等会和稀释剂的中间产物发生反应,从而减小稀释剂对萃取剂的辐解作用。

酰胺类萃取剂配制有机相时,由于其本身容易产生第三相,有时需要加入相改性剂来减少第三相的产生,如 DHOA 和癸醇等,这些物质也会对萃取剂本身的辐解产生影响。以 TODGA 为例,相改性剂对 TODGA 的辐解影响次序为正癸醇 < 异癸醇 < TBP < DHOA。但由于在有机相中的比例较低,对萃取剂的辐解影响较小。

对萃取剂自身的改性有助于提高萃取剂的辐射稳定性和萃取性能。通过探究萃取剂易断键的位置,在断键位置附近对萃取剂进行改性是提高萃取剂辐射稳定性的方法之一,在萃取剂结构中增加有利于萃取的基团也有助于萃取效率的提高。如三嗪环上取代基为环烷基的 $\text{CyMe}_4\text{-BTBP}$ 比取代基为直链烷基的 C5-BTBP 的辐射稳定性要高,在环烷基上引入共轭结构芳香基团得到的 $\text{BzCyMe}_4\text{-BTP}$ 要比 $\text{CyMe}_4\text{-BTP}$ 的辐射稳定性还要好。由 TODGA 改性得到的 T-DGA 对锕系元素的萃取性能有明显的增强,通过对 DGAs 的不对称改性,避免了相改性剂对萃取剂的辐解作用。构建具有稳定结构的大分子杯芳烃类萃取剂,也有助于提高萃取剂的辐射稳定性。

参考文献:

- [1] 顾忠茂. 我国先进核燃料循环技术发展战略的一些思考[J]. 核化学与放射化学, 2006, 28(1): 1-10.
- [2] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. The effects of radiation chemistry on solvent extraction 1: conditions in acidic solution and a review of TBP radiolysis[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2009, 27(1): 1-25.
- [3] Choppin G R, Nash K L. Actinide separation science[J]. Radiochim Acta, 1995, 70(s1): 225-236.

- [4] Nerac G, Gif A. A technology roadmap for generation IV nuclear energy systems[C]// The US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum. United States: US DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee, 2002.
- [5] Drain F, Emin J L, Vinoche R, et al. COEX-process: cross-breeding between innovation and industrial experience[C]. United States: WM Symposium, 2008.
- [6] Pathak P N, Kumbhare L B, Manchanda V K. Structural effects in *N*, *N*-dialkyl amides on their extraction behavior toward uranium and thorium[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2001, 19(1): 105-126.
- [7] Leonard R A, Conner C, Liberatore M W, et al. Development of a solvent extraction process for cesium removal from SRS tank waste[J]. Sep Sci Technol, 2001, 36(5-6): 743-766.
- [8] Horwitz E P, Dietz M L, Fisher D E. SREX: a new process for the extraction and recovery of strontium from acidic nuclear waste streams[J]. Solvent Extr Ion Exc, 1991, 9(1): 1-25.
- [9] Riddle C L, Baker J D, Law J D, et al. Fission product extraction(FPEX): development of a novel solvent for the simultaneous separation of strontium and cesium from acidic solutions[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2005, 23(3): 449-461.
- [10] Philip H E, Kalina D C, Diamond H, et al. The TRUEX process: a process for the extraction of the transuranic elements from nitric AC in wastes utilizing modified PUREX solvent[J]. Solvent Extr Ion Exc, 1985, 3(1-2): 75-109.
- [11] Modolo G, Vijgen H, Serrano-Purroy D, et al. DI-AMEX counter: current extraction process for recovery of trivalent actinides from simulated high active concentrate[J]. Sep Sci Technol, 2007, 42(3): 439-452.
- [12] Sasaki Y, Sugo Y, Suzuki S, et al. The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO_3 -*n*-dodecane system[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2001, 19(1): 91-103.
- [13] Nilsson M, Nash K L. A review of the development and operational characteristics of the TALSPEAK process[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2007, 25(6): 665-701.
- [14] Miguiditchian M, Chareyre L, Hérès X, et al. GANEX: adaptation of the DIAMEX-SANEX process for the group actinide separation[C]// Pro-

- ceedings of Global 2007 Conference on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems. United States; American Nuclear Society, 2007.
- [15] Foreman M R S, Hudson M J, Drew M G B, et al. Complexes formed between the quadridentate, heterocyclic molecules 6,6'-bis-(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine(BTBP) and lanthanides(III); implications for the partitioning of actinides(III) and lanthanides(III) [J]. Dalton T, 2006 (13): 1645-1653.
- [16] Ustynyuk Y A, Gloriovov I P, Kalmykov S N, et al. Pyridinedicarboxylic acid diamides as selective ligands for extraction and separation of trivalent lanthanides and actinides; DFT study[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2014, 32(5): 508-528.
- [17] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. Review: the effects of radiation chemistry on solvent extraction 2: a review of fission-product extraction[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2009, 27: 331-353.
- [18] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. Review: the effects of radiation chemistry on solvent extraction 3: a review of actinide and lanthanide extraction[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2009, 27: 579-606.
- [19] Mincher B J, Modolo G, Mezyk S P. Review: the effects of radiation chemistry on solvent extraction 4: separation of the trivalent actinides and considerations for radiation-resistant solvent systems[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2010, 28(4): 415-436.
- [20] Pikaev A K, Shilov V P, Gogolev A V. Radiation chemistry of aqueous solutions of actinides[J]. Russ Chem Rev, 1997, 66(9): 763-788.
- [21] Mincher B J. An overview of selected radiation chemical reactions affecting fuel cycle solvent extraction[M]//Nuclear Energy and the Environment. United States; American Chemical Society, 2010: 181-192.
- [22] Lane E S. Performance and degradation of diluents for TBP and the cleanup of degraded solvents[J]. Nucl Eng Des, 1963, 17(4): 620-625.
- [23] Pearson J, Nilsson M. Radiolysis of tributyl phosphate by particles of high linear energy transfer[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2014, 32(6): 584-600.
- [24] Zilberman B Y, Chistyakov V M. α -Radiolysis of the tributyl phosphate-hydrocarbon diluent-nitric acid system[J]. Radiochem, 2016, 58(2): 188-202.
- [25] Gao Y, Zheng W, Cao X, et al. Influence of alpha and gamma radiolysis on Pu retention in the solvent TBP/kerosene[J]. Nukleonika, 2014, 59(4): 123-128.
- [26] Mezyk S P, Mincher B J, Ekberg C, et al. Alpha and gamma radiolysis of nuclear solvent extraction ligands used for An(III) and Ln(III) separations[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2013, 296(2): 711-715.
- [27] Groenewold G S, Elias G, Mincher B J, et al. Characterization of CMPO and its radiolysis products by direct infusion ESI-MS[J]. Talanta, 2012, 99: 909-917.
- [28] Mincher B J, Mezyk S P, Elias G, et al. The radiation chemistry of CMPO: part 1: gamma radiolysis[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2013, 31(7): 715-730.
- [29] Mezyk S P, Horne G P, Mincher B J, et al. The chemistry of separations ligand degradation by organic radical cations[J]. Procedia Chem, 2016, 21: 61-65.
- [30] Mincher B J, Mezyk S P, Elias G, et al. The radiation chemistry of CMPO: part 2: alpha radiolysis[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2014, 32(2): 167-178.
- [31] Mincher B J, Schmitt N C, Tillotson R D, et al. Characterizing diamylmethylphosphonate (DAAP) as an americium ligand for nuclear fuel-cycle applications[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2014, 32(2): 153-166.
- [32] Swancutt K L, Mezyk S P, Tillotson R D, et al. Radiolytic degradation in lanthanide/actinide separation ligands-NOPOPO: radical kinetics and efficiencies determinations[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2011, 29(4): 637-654.
- [33] Suresh A, Rao C V S B, Srinivasulu B, et al. Development of alternate extractants for separation of actinides[J]. Energy Procedia, 2013, 39: 120-126.
- [34] Yang H, Lee E, Lim J, et al. Extraction of americium(III) and europium(III) using a gamma pre-irradiated solution of *N*, *N'*-dimethyl-*N*, *N'*-dibutyltetradecyl malonamide in *n*-dodecane modified with *N*, *N'*-dihexyloctanamide[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2009, 280(3): 495-502.
- [35] Shkrob I A, Marin T W, Bell J R, et al. Radiation-induced fragmentation of diamide extraction agents in ionic liquid diluents[J]. J Phys Chem B, 2012, 116(7): 2234-2243.
- [36] Šebesta R, Kmentova I, Toma Š. Catalysts with ionic tag and their use in ionic liquids[J]. Green Chem, 2008, 10(5): 484-496.
- [37] Patil A B, Pathak P, Shinde V S, et al. Efficient

- solvent system containing malonamides in room temperature ionic liquids; actinide extraction, fluorescence and radiolytic degradation studies[J]. Dalton T, 2013, 42(5): 1519-1529.
- [38] Gujar R B, Ansari S A, Bhattacharyya A, et al. Radiolytic stability of *N, N, N', N'*-tetraoctyl diglycolamide(TODGA) in the presence of phase modifiers dissolved in *n*-dodecane[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2012, 30(3): 278-290.
- [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, 66(1): 118-124.
- [40] Gujar R B, Ansari S A, Murali M S, et al. Comparative evaluation of two substituted diglycolamide extractants for 'actinide partitioning'[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2010, 284(2): 377-385.
- [41] Sugo Y, Taguchi M, Sasaki Y, et al. Radiolysis study of actinide complexing agent by irradiation with helium ion beam[J]. Radiat Phys Chem, 2009, 78(12): 1140-1144.
- [42] Deepika P, Sabharwal K N, Srinivasan T G, et al. Studies on the use of *N, N, N', N'*-tetra (2-ethyl-hexyl) diglycolamide (TEHDGA) for actinide partitioning II: investigation on radiolytic stability[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2011, 29(2): 230-246.
- [43] Galán H, Núñez A, Espartero A G, et al. Radiolytic stability of TODGA: characterization of degraded samples under different experimental conditions[J]. Procedia Chem, 2012, 7: 195-201.
- [44] Iqbal M, Huskens J, Verboom W, et al. Synthesis and Am/Eu extraction of novel TODGA derivatives [J]. Supramol Chem, 2010, 22(11-12): 827-837.
- [45] Wilden A, Modolo G, Lange S, et al. Modified diglycolamides for the An(III) + Ln(III) co-separation: evaluation by solvent extraction and time-resolved laser fluorescence spectroscopy[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2014, 32(2): 119-137.
- [46] Sengupta A, Mohapatra P K, Iqbal M, et al. Extraction of Am(III) using novel solvent systems containing a tripodal diglycolamide ligand in room temperature ionic liquids; a 'green' approach for radioactive waste processing[J]. Rsc Adv, 2012, 2(19): 7492-7500.
- [47] Xu C, Yuan L Y, Shen X H, et al. Efficient removal of caesium ions from aqueous solution using a calix crown ether in ionic liquids; mechanism and radiation effect[J]. Dalton T, 2010, 39(16): 3897-3902.
- [48] Gujar R B, Ansari S A, Bhattacharyya A, et al. Radiolytic stability of *N, N, N', N'*-tetraoctyl diglycolamide(TODGA) in the presence of phase modifiers dissolved in *n*-dodecane[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2012, 30(3): 278-290.
- [49] Ravi J, Suneesh A S, Prathibha T, et al. Extraction behavior of some actinides and fission products from nitric acid medium by a new unsymmetrical diglycolamide[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2011, 29(1): 86-105.
- [50] Roscioli-Johnson K M, Zarzana C A, Groenewold G S, et al. A study of the γ -radiolysis of *N, N*-didodecyl-*N', N'*-dioctyl diglycolamide using UHPLC-ESI-MS analysis[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2016, 34(5): 439-453.
- [51] Ravi J, Selvan B R, Venkatesan K A, et al. Evaluation of radiation stability of *N, N*-didodecyl *N', N'*-dioctyl diglycolamide: a promising reagent for actinide partitioning[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 299(1): 879-885.
- [52] Sugo Y, Izumi Y, Yoshida Y, et al. Influence of diluent on radiolysis of amides in organic solution[J]. Radiat Phys Chem, 2007, 76(5): 794-800.
- [53] Zarzana C A, Groenewold G S, Mincher B J, et al. A comparison of the γ -radiolysis of TODGA and T(EH)DGA using UHPLC-ESI-MS analysis[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2015, 33(5): 431-447.
- [54] Sengupta A, Mohapatra P K, Iqbal M, et al. A diglycolamide-functionalized task specific ionic liquid (TSIL) for actinide extraction; solvent extraction, thermodynamics and radiolytic stability studies[J]. Sep Purif Technol, 2013, 118: 264-270.
- [55] Ogoshi T, Kanai S, Fujinami S, et al. Para-bridged symmetrical pillar[5] arenes: their Lewis acid catalyzed synthesis and host-guest property[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(15): 5022-5023.
- [56] Mohapatra P K, Sengupta A, Iqbal M, et al. Highly efficient diglycolamide-based task-specific ionic liquids; synthesis, unusual extraction behaviour, irradiation, and fluorescence studies[J]. Chem-Eur J, 2013, 19(9): 3230-3238.
- [57] Mohapatra P K, Sengupta A, Iqbal M, et al. Remarkable acidity independent actinide extraction with a both-side diglycolamide-functionalized calix [4] arene[J]. Dalton T, 2013, 42(24): 8558-8562.

- [58] Sengupta A, Mohapatra P K, Patil A B, et al. Radiation stability of diglycolamide functionalized calix[4] arenes in ionic liquid; solvent extraction, EPR and GC-MS studies[J]. Sep Purif Technol, 2016, 162: 77-83.
- [59] Sengupta A, Yuan X, Feng W, et al. Highly efficient extraction of tetra and hexavalent plutonium using DGA functionalized pillar[5] arene in RTIL; understanding speciation, thermodynamics and radiolytic stability[J]. Sep Sci Technol, 2017, 52 (17): 2767-2776.
- [60] Xiao C L, Wang C Z, Yuan L Y, et al. Excellent selectivity for actinides with a tetradentate 2,9-diamide-1,10-phenanthroline ligand in highly acidic solution; a hard-soft donor combined strategy[J]. Inorg Chem, 2014, 53(3): 1712-1720.
- [61] Kolarik Z, Müllich U, Gassner F. Selective extraction of Am(III) over Eu(III) by 2,6-ditriazolyl and 2,6-ditriazinylpyridines[J]. Solvent Extr Ion Exc, 1999, 17(1): 23-32.
- [62] 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.
- [63] Leoncini A, Huskens J, Verboom W. Ligands for f-element extraction used in the nuclear fuel cycle[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46 (23): 7229-7273.
- [64] Lewis F W, Hudson M J, Harwood L M. Development of highly selective ligands for separations of actinides from lanthanides in the nuclear fuel cycle[J]. Synlett, 2011(18): 2609-2632.
- [65] Trumm S, Geist A, Panak P J, et al. An improved hydrolytically-stable bis-triazinyl-pyridine(BTP) for selective actinide extraction[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2011, 29(2): 213-229.
- [66] Fermvik A, Ekberg C, Englund S, et al. Influence of dose rate on the radiolytic stability of a BTBP solvent for actinide(III)/lanthanide(III) separation[J]. Radiochim Acta, 2009, 97(6): 319-324.
- [67] Fermvik A, Berthon L, Ekberg C, et al. Radiolysis of solvents containing C5-BTBP: identification of degradation products and their dependence on absorbed dose and dose rate[J]. Dalton T, 2009(32): 6421-6430.
- [68] Fermvik A. Comparison of the effect of alpha and gamma radiolysis on the extraction of americium by C5-BTBP in cyclohexanone[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2011, 289(3): 811-817.
- [69] Fermvik A, Grüner B, Křiváková M, et al. Semi-quantitative and quantitative studies on the gamma radiolysis of C5-BTBP[J]. Radiochim Acta, 2011, 99(2): 113-119.
- [70] Magnusson D, Christiansen B, Malmbeck R, et al. Investigation of the radiolytic stability of a CyMe₄-BTBP based SANEX solvent[J]. Radiochim Acta, 2009, 97(9): 497-502.
- [71] Sulich A, Grodkowski J, Mirkowski J, et al. Reactions of ligands from BT(B)P family with solvated electrons and benzophenone ketyl radicals in 1-octanol solutions. pulse radiolysis study[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2014, 300(1): 415-421.
- [72] Lewis F W, Harwood L M, Hudson M J, et al. Complexation of lanthanides, actinides and transition metal cations with a 6-(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2':6':6''-terpyridine ligand; implications for actinide(III)/lanthanide(III) partitioning[J]. Dalton T, 2012, 41(30): 9209-9219.
- [73] Higginson M A, Kyle N D, Marsden O J, et al. Synthesis of functionalised BTP derivatives: effects on solubility and americium extraction[J]. Dalton T, 2015, 44(37): 16547-16552.
- [74] Zhou H Y, Ao Y Y, Yuan J, et al. Extraction mechanism and γ -radiation effect on the removal of Eu³⁺ by a novel BTPen/[C_nmim][NTf₂] system in the presence of nitric acid[J]. Rsc Adv, 2014, 4(85): 45612-45618.
- [75] Yuan W J, Ao Y Y, Zhao L, et al. Influence of radiation effect on extractability of an isobutyl-BTP/ionic liquid system; quantitative analysis and identification of radiolytic products[J]. Rsc Adv, 2014, 4(93): 51330-51333.
- [76] Bremer A, Ruff C M, Girnt D, et al. 2,6-Bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine as a ligand for efficient actinide(III)/lanthanide(III)[J]. Inorg Chem, 2012, 51(9): 5199-5207.
- [77] 胡晓阳, 苏冬萍, 李诗萌, 等. 吡啶吡唑基配体 C8-BPP 对硝酸溶液中 Am³⁺ 和 Eu³⁺ 的萃取[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(8): 1324-1333.
- [78] Wilden A, Modolo G, Hupert M, et al. Gamma-radiolytic stability of solvents containing C5-BPP (2,6-bis(5-(2,2-dimethylpropyl)-1H-pyrazol-3-yl)pyridine) for actinide(III)/lanthanide(III) separation[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2016, 34(1): 1-12.
- [79] Xiao C L, Wang C Z, Yuan L Y, et al. Excellent selectivity for actinides with a tetradentate 2,9-

- diamide-1,10-phenanthroline ligand in highly acidic solution: a hard-soft donor combined strategy[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(3): 1712-1720.
- [80] Xiao C L, Wu Q Y, Wang C Z. Quantum chemistry study of uranium(VI), neptunium(V), and plutonium(IV, VI) complexes with preorganized tetradentate phenanthrolineamide ligands[J]. *Inorg Chem*, 2014, 53(20): 10846-10853.
- [81] Macerata E, Mossini E, Scaravaggi S, et al. Hydrophilic clicked 2, 6-bis-triazolyl-pyridines endowed with high actinide selectivity and radiochemical stability: toward a closed nuclear fuel cycle[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(23): 7232-7235.
- [82] Schmidt H, Wilden A, Modolo G. Gamma radiolysis of the highly selective ligands CyMe₄BTBP and CyMe₄BTPhen: qualitative and quantitative investigation of radiolysis products[J]. *Procedia Chem*, 2016, 21: 32-37.
- [83] Magnusson D, Christiansen B, Malmbeck R, et al. Investigation of the radiolytic stability of a CyMe₄-BTBP based SANEX solvent[J]. *Radiochim Acta*, 2009, 97(9): 497-502.
- [84] Hill C, Berthon L, Madic C. Study of the stability of BTP extractants under radiolysis[C]//GLOBAL 2005: International Conference on Nuclear Energy Systems for Future Generation and Global Sustainability. Japan: Atomic Energy Society of Japan, 2005.
- [85] Xu C, Wang J C, Chen J. Solvent extraction of strontium and cesium: a review of recent progress[J]. *Solvent Extr Ion Exc*, 2012, 30(6): 623-650.
- [86] Wan L K, Peng J, Lin M Z, et al. Hydroxyl radical, sulfate radical and nitrate radical reactivity towards crown ethers in aqueous solutions[J]. *Radiat Phys Chem*, 2012, 81(5): 524-530.
- [87] Zakurdaeva O A, Nesterov S V, Shmakova N A, et al. The low temperature radiolysis of cis-syn-cis-dicyclohexano-18-crown-6 complexes with alkaline earth metal nitrates: an evidence for energy transfer to the macrocyclic ligand[J]. *Radiat Phys Chem*, 2015, 115: 183-188.
- [88] 彭静, 俞初红, 崔振鹏, 等. 用于⁹⁰Sr 萃取分离的冠醚试剂的辐射化学研究进展[J]. *同位素*, 2011, 24(S1): 29-35.
- [89] 周瀚洋, 于天麟, 敖银勇, 等. Sr(NO₃)₂ · DCH18C6 配合物晶体结构与辐射稳定性[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(8): 1581-1586.
- [90] Ao Y Y, Yuan W J, Yu T L, et al. Radiolysis of crown ether-ionic liquid systems: identification of radiolytic products and their effect on the removal of Sr²⁺ from nitric acid[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(5): 3457-3462.
- [91] Jagasia P, Mohapatra P K, Dharmi P S, et al. Evaluation of novel solvent systems containing calix-crown-6 ligands in a fluorinated solvent for cesium extraction from nitric acidic feeds[J]. *Sep Sci Technol*, 2014, 49(14): 2151-2157.
- [92] Jagasia P, Mohapatra P K, Dharmi P S, et al. Studies on the radiolytic stability of newly developed solvent systems containing four calix-crown-6 ligands for radio-cesium recovery[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2014, 302(3): 1087-1093.
- [93] Lamouroux C, Aychet N, Lelièvre A, et al. High-performance liquid chromatography with electrospray ionisation mass spectrometry and diode array detection in the identification and quantification of the degradation products of calix[4] arene crown-6 under radiolysis[J]. *Rapid Commun Mass Sp*, 2004, 18(13): 1493-1503.
- [94] Priya S, Sengupta A, Jayabun S. Understanding the extraction/complexation of uranium using structurally modified sulfoxides in room temperature ionic liquid: speciation, kinetics, radiolytic stability, stripping and luminescence investigation[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2016, 310(3): 1049-1059.
- [95] Gupta N K, Sengupta A. Substituted sulfoxide ligands in piperidinium based ionic liquid: novel solvent systems for the extraction of Pu⁴⁺ and PuO₂²⁺ [J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2017, 311(3): 1729-1739.