

Et-Ph-BCTABipy 的合成及其对 Pd^{2+} 的萃取性能

刘栎锬, 何喜红, 吕洪彬, 张 虎, 叶国安*

中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413

摘要: 合成了 N,N' -二乙基- N,N' -二苯基-[2,2'-联吡啶]-6,6'-二硫代酰胺(Et-Ph-BCTABipy)萃取剂, 并利用 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 对其进行了表征; 研究了相接触时间、萃取剂浓度、水相初始酸度和 Pd^{2+} 浓度等因素对 Et-Ph-BCTABipy 萃取 Pd^{2+} 性能的影响, 利用摩尔比法确定了 Et-Ph-BCTABipy 与 Pd^{2+} 所形成的配合物组成; 同时, 在 $\text{Ln}(\text{III})$ 与 Pd^{2+} 共存体系中研究了 Et-Ph-BCTABipy 对 Pd^{2+} 的萃取选择性。结果表明: Et-Ph-BCTABipy 在 HNO_3 体系中对 Pd^{2+} 具有较强的萃取性能和较高的萃取选择性; 萃取过程中 Et-Ph-BCTABipy 与 Pd^{2+} 以 1 : 2 的比例结合, 其萃取平衡常数 $K_{\text{ex}} = 3.42 \times 10^6$ 。

关键词: 联吡啶; Pd^{2+} ; 液-液萃取; 萃取选择性

中图分类号: O634.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2019)06-0544-07

doi: 10.7538/hhx.2019.YX.2018107

Synthesis of Et-Ph-BCTABipy and Its Extraction Properties for Pd^{2+}

LIU Yue-kun, HE Xi-hong, LYU Hong-bin, ZHANG Hu, YE Guo-an*

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

Abstract: In this work, a phenanthroline based tetradentate neutral sulfur-containing ligand, N,N' -diethyl- N,N' -diphenyl-[2,2'-bipyridine]-6,6'-bis(carbothioamide) (Et-Ph-BCTABipy) was synthesized and characterized by ^{13}C NMR and ^1H NMR. The effects of phase contact time, concentration of extractant, and initial concentration of HNO_3 and Pd^{2+} in aqueous phase on the extraction performance of Et-Ph-BCTABipy were studied, and the complex composition of Et-Ph-BCTABipy with Pd^{2+} was determined by molar ratio method. At the same time, the extraction selectivity of Et-Ph-BCTABipy to Pd^{2+} was also studied in the coexistence system of $\text{Ln}(\text{III})$ and Pd^{2+} . The results show that Et-Ph-BCTABipy has strong extraction performance and high extraction selectivity for Pd^{2+} in HNO_3 system. During the extraction process, Et-Ph-BCTABipy combines with Pd^{2+} in a ratio of 1 : 2, and its extraction equilibrium coefficient is $K_{\text{ex}} = 3.42 \times 10^6$.

Key words: bipyridine; Pd^{2+} ; liquid-liquid extraction; extraction selectivity

收稿日期: 2018-12-03; **修订日期:** 2019-03-25

作者简介: 刘栎锬(1990—), 男, 山东茌平人, 博士, 助理研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: alston980780@foxmail.com

* **通信联系人:** 叶国安(1964—), 男, 安徽南陵人, 博士, 研究员, 核燃料循环与材料专业, E-mail: yeguaoan@ciae.ac.cn

网络出版时间: 2019-11-07; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20191106.1445.010.html>

金属 Pd 以其在延展性、可塑性、抗酸腐蚀及催化等方面的良好性能^[1]广泛应用于核能、石油化工及电子工程等领域。Pd 在地壳中的质量分数很低,约为 $1 \times 10^{-6} \%$,但在核能利用产生的乏燃料中 Pd 的含量较高,约为 0.3%,预计至 2020 年,我国核电站产生的乏燃料总计约 1 万吨,其中 Pd 的总质量将达到 30 吨^[2]。由此可见,从乏燃料中提取 Pd²⁺ 可有效补充矿产资源的不足,同时,¹⁰⁷Pd 是乏燃料中主要长寿命裂片产物之一,分离出 Pd 对缩短乏燃料的长期辐照危害也具有重要意义^[3]。因此从乏燃料中分离贵金属 Pd 对乏燃料管理和资源利用均具有重要研究和应用价值。

乏燃料水法后处理流程中,Pd 以二价阳离子的形式与其它裂片产物进入高放废液^[4],可采用溶剂萃取法提取高放废液中的 Pd²⁺,相关研究也有所报道,对 Pd²⁺ 有萃取效果的萃取剂包括叔胺和季铵^[4]、 α -安息香脒^[5]、二甲硫醚^[6]、二烷基亚砷^[7]等,但上述萃取剂在 Pd²⁺ 的萃取过程中存在萃取容量低、选择性差等缺点,同时萃取体系中需要加入相改良剂以去除三相;部分萃取剂适用于盐酸体系,不适合处理硝酸体系的高放废液^[8]。因此,需要进一步研究和开发在 HNO₃ 体系中对 Pd²⁺ 具有萃取能力强、选择性高的萃取剂。

根据软硬酸碱理论(hard-soft-acid-base, HSAB),Pd²⁺ 是软酸,易与含有较软原子的配体发生络合作用,如:N、S等;其他裂片元素,如 Ln(Ⅲ)等是硬酸,易与含有较硬原子如 O 等的配体发生络合作用。利用这样的规律,本工作拟合成以 S 为配位原子的 N,N'-二乙基-N,N'-二苯基-[2,2'-联吡啶]-6,6'-二硫代酰胺(N,N'-diethyl-N,N'-diphenyl-[2,2'-bipyridine]-6,6'-bis(carbothioamide),Et-Ph-BCTABipy),其结构式示于图 1,并研究该萃取剂对 Pd²⁺ 的萃取性能。

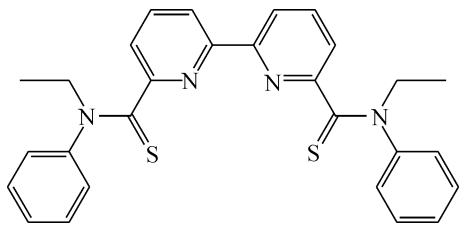


图 1 Et-Ph-BCTABipy 的结构式

Fig. 1 Structure of Et-Ph-BCTABipy

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

La(NO₃)₃、Ce(NO₃)₃、Nd(NO₃)₃、Eu(NO₃)₃ 标准溶液,国家标准样品, $\rho = 1\,000\text{ mg/L}$, $c(\text{HNO}_3) = 1.0\text{ mol/L}$,国家有色金属及电子材料分析测试中心;其余试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司。

DZF-6050 型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;RE100-Pro 型旋转蒸发仪,大龙兴创实验仪器(北京)有限公司;DF-101S 型集热式恒温磁力搅拌器,郑州恒岩仪器有限公司;TQ2-312 型水浴恒温振荡器,上海精宏实验设备有限公司;KH-3000 型全波长薄层色谱扫描仪,上海科哲生化科技有限公司;Inova 400 MHz NMR spectrometer,美国瓦里安(Varian)技术中国有限公司;BSA224S-CW 电子分析天平,感量为 10^{-4} g ,最大量程为 220 g,赛多利斯(Sartorius)科学仪器(北京)有限公司;HWCL-1 型集热式恒温磁力搅拌浴,加热功率 300 W,使用温度为室温~200 °C,郑州长城科工贸有限公司;TD4-4K 型离心机,长沙易达仪器有限公司;LPD2500 型多管漩渦混合仪,莱普特(Leopard)科学仪器(北京)有限公司;XYC2-10-H 型纯水仪,25 °C 下超纯水电阻率不小于 $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,25 °C 下电导率不大于 $0.06\text{ }\mu\text{S/cm}$,北京湘顺源科技有限公司;ICAP-Q 型电感耦合等离子体质谱(ICP-MS),赛默飞世尔(Thermo Fisher)科技(中国)有限公司。

1.2 实验方法

用 Et-Ph-BCTABipy 为萃取剂溶解于 CHCl₃ 作为有机相,用于萃取分离 Pd²⁺。实验中选择不同 HNO₃ 浓度、不同 Pd²⁺ 浓度的水溶液,研究两相接触时间、萃取剂浓度、初始水相酸度和 Pd²⁺ 浓度等因素对 Pd²⁺ 萃取性能的影响。按照有机相和液相体积比为 1:1 的比例将两相置于离心管中,振荡一定时间,之后离心分相;取一定体积有机相及水相并稀释适当倍数,并分别用 CHCl₃ 及去离子水定容至 3 mL,ICP-MS 测量,仪器误差率为 $\pm 1\%$ 。萃取体系中金属离子 M 的分配比 D、萃取率 E 及分离因子 SF 可分别用式(1)~(3)表示。

$$D = \frac{C_{\text{org}}}{C_{\text{aq}}} \quad (1)$$

$$E = \frac{D}{D+1} \times 100\% \quad (2)$$

$$SF = \frac{D_M}{D_{M'}} \quad (3)$$

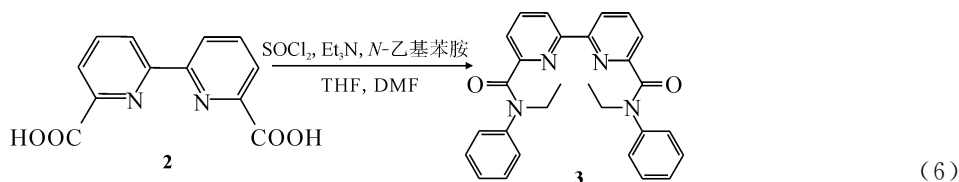
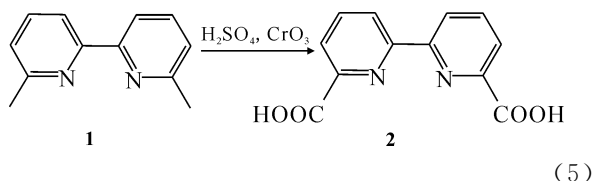
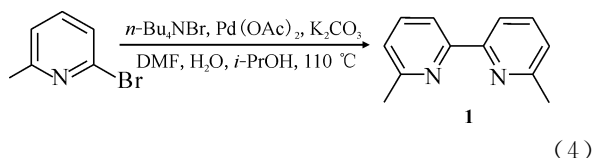
式中: c_{aq} 和 c_{org} 分别表示萃取平衡时该离子在水相和有机相中的浓度, mol/L。

2 结果与讨论

2.1 萃取剂的合成与表征

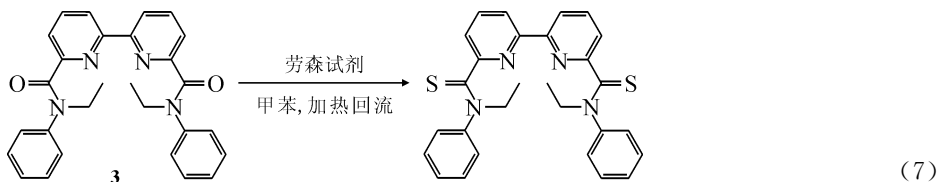
萃取剂的合成共包括四个步骤, 中间产物 1—3 的合成过程如式(4)—(6)所示^[6,9-11]: 中间产物为 6,6'-二甲基-2,2'-二吡啶(1)、2,2'-二

联吡啶-6,6'-二羧酸(2)和 N,N' -二乙基- N,N' -二苯基-[2,2'-联吡啶]-6,6'-二酰胺(Et-Tol-DAPhen)(3)。



以中间产物 3 为反应物, 于 Ar 气氛下, 在圆底烧瓶中加入 10 mmol 的劳森试剂, 并依次加入 10 mmol 的中间产物 3 及 10 mL 甲苯; 反应体系加热搅拌并回流过夜, 反应过程如式(7)所示。利用薄层色谱分析(TLC)确定反应物已全部耗尽后, 旋转蒸干得到粗产物。利用色谱法(脱色剂为丙烯酸乙酯(*n*-hex-EA)和 EtOAc, 体积比为 4:1)纯化粗产物, 然后减压蒸馏得到所需产物 N,N' -二乙基- N,N' -二苯基-[2,2'-联吡啶]-6,6'-二硫代酰胺(Et-Ph-BCTABipy), 产品为黄色固体粉末。所得黄色固体粉末状, 通过¹H NMR 和¹³C NMR 进行表征, 谱图示于图 2、3。由图 2 可知:¹H NMR(600 MHz, 溶剂为 CDCl₃): δ 7.70 (dd, $J = 7.3, 1.5$ Hz, 2H,

H-2,2'), 7.54 (m, 2H, H-4,4'), 7.52 (m, 2H, H-3,3'), 7.03 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, H-9,9', 11,11'), 7.00 (m, 2H, H-10,10'), 6.99 (m, 4H, H-8,8', 12,12'), 1.37 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, H-13,13')。由图 3 可知:¹³C NMR(150 MHz, 溶剂为 CDCl₃): δ 152.9 (C-1,1'), 124.4 (C-2,2'), 136.7 (C-3,3'), 120.0 (C-4,4'), 158.7 (C-5,5'), 198.7 (C-6,6'), 144.5 (C-7,7'), 126.9 (C-8,8', 12,12'), 128.9 (C-9,9', 11,11'), 127.5 (C-10,10'), 51.9 (C-13,13')。上述数据可以判定合成产物为所需化合物 Et-Ph-BCTABipy。¹H 核磁谱图结果显示, 通过积分比例主要化合物积分为 1, 杂质峰积分为 0.06, 通过计算 $(1-0.06)/1 \times 100\%$, 可确定产物纯度为 94% 左右。



2.2 萃取性能研究

2.2.1 两相接触时间对 Et-Ph-BCTABipy 萃取 Pd²⁺ 性能的影响 两相接触时间 t 与萃取率及分配比的关系示于图 4。由图 4 可知: 随着两相接触时间的增加, 萃取率及分配比不断增加; 两相接触 40 min 后萃取过程趋于平衡。为保证萃取达到平衡, 选择 60 min 作为后续萃取实验中的两相接触时间。

2.2.2 HNO₃ 初始浓度对 Et-Ph-BCTABipy 萃

取 Pd²⁺ 性能的影响 由于盐析效应, 萃取体系中 NO₃⁻ 的存在会影响萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 与 Pd²⁺ 的配位作用, 因此液-液萃取体系中水相初始 HNO₃ 浓度是影响萃取能力的主要因素之一。HNO₃ 初始浓度在 0.1~3.0 mol/L, 0.002 mol/L Et-Ph-BCTABipy 的 CHCl₃ 溶液中, 萃取剂对水溶液中 Pd²⁺ 的萃取能力变化趋势示于图 5。由图 5 可知: 在所考察的 HNO₃ 浓度范围内, Pd²⁺ 的分配比随 HNO₃ 浓度的增加而增加, 这是由于

Et-Ph-BCTABipy 为中性萃取剂, HNO₃ 浓度增

加时, NO₃⁻ 含量增大, Pd²⁺ 的分配比随 NO₃⁻ 浓度增加而增加。在 2.0 mol/L HNO₃ 条件下, Et-Ph-BCTABipy 对 Pd²⁺ 的萃取率可达 93%。

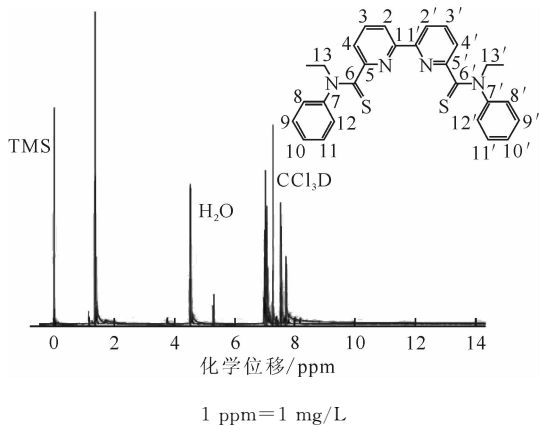


图 2 Et-Ph-BCTABipy 的¹H核磁谱图
Fig. 2 Structure characterization of Et-Ph-BCTABipy with ¹H NMR

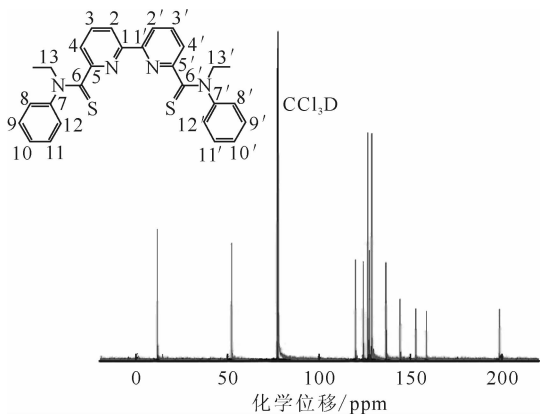


图 3 Et-Ph-BCTABipy 的¹³C核磁谱图
Fig. 3 Structure characterization of Et-Ph-BCTABipy with ¹³C NMR

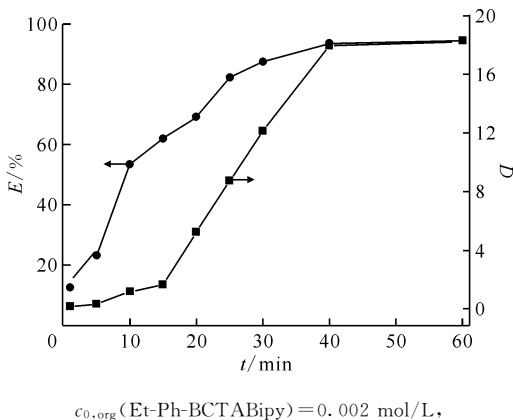


图 4 两相接触时间对 Pd²⁺ 的萃取性能影响
Fig. 4 Effect of contact time on extraction performance of Pd²⁺

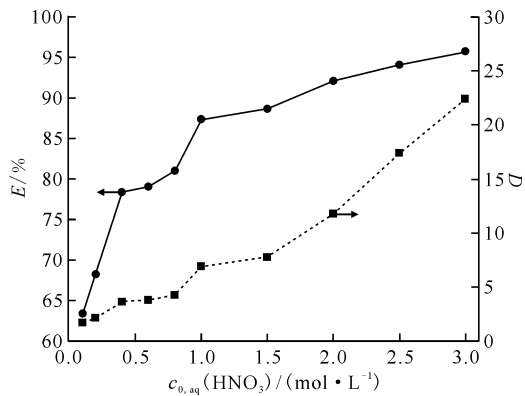
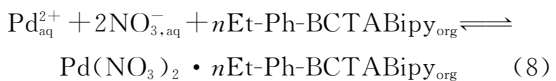
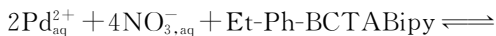


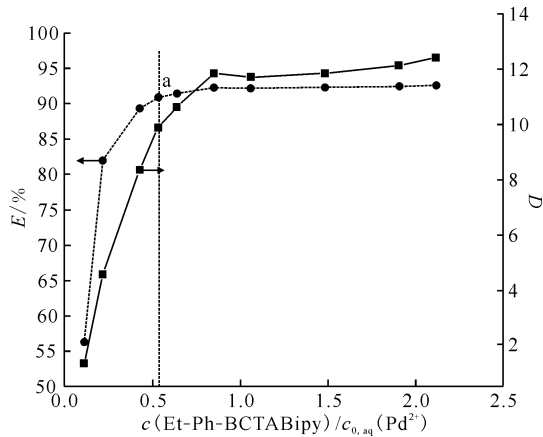
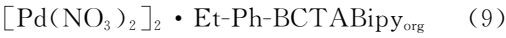
图 5 不同硝酸初始浓度对 Pd²⁺ 的萃取性能影响
Fig. 5 Effect of initial nitric acid concentration on extraction performance of Pd²⁺

2.2.3 萃取剂浓度对 Et-Ph-BCTABipy 萃取 Pd²⁺ 的影响 Et-Ph-BCTABipy 是中性萃取剂, 在一定浓度的 HNO₃ 体系中, Et-Ph-BCTABipy 对 Pd²⁺ 的萃取配位行为可由式(8)表示。



选择摩尔比法判断萃合物的组成结构^[12], 同时可根据式(8)计算得到 *n*: 有机相为 0.000 1~0.002 mol/L Et-Ph-BCTABipy 的 CHCl₃ 溶液; 水相为 3.0 mol/L HNO₃, 100 mg/L Pd²⁺ 溶液。萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 的相对浓度 (*c*(Et-Ph-BCTABipy)/*c*_{0,aq}(Pd²⁺)) 在 0.1~2.0 间变化, 该相对浓度与 Pd²⁺ 萃取率的变化关系示于图 6。由图 6 可知: 随着萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 浓度的增大, Pd²⁺ 的萃取率不断提高, 当萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 的浓度为 0.5 mmol/L 时(相对浓度达到 0.53 时), 萃取率可达 93%; 拐点 a 表示该萃取条件下, 萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 对 Pd²⁺ 的萃取已达到饱和, 该点所对应的浓度比即为组成萃合物的萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 与 Pd²⁺ 的组成比, a 点对应的相对浓度约为 0.5, 说明 Et-Ph-BCTABipy 和 Pd²⁺ 以 1:2 的方式配位形成萃合物。因此, 式(8)可用式(9)表达。

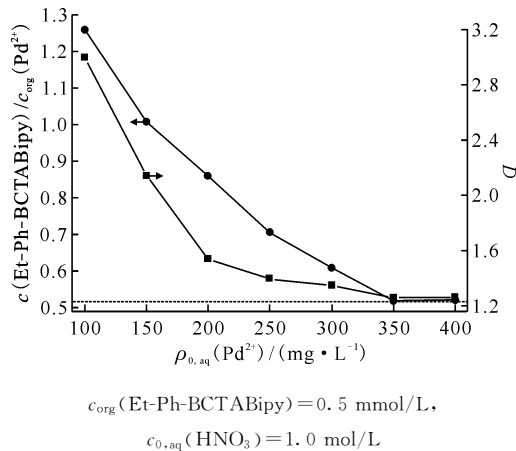




$\rho_{0,aq}(Pd^{2+})=100\text{ mg/L}, c_{0,aq}(HNO_3)=3.0\text{ mol/L}, t=60\text{ min}$

图6 不同浓度萃取剂对Pd²⁺的萃取性能影响
Fig. 6 Effect of extractant concentration on extraction performance of Pd²⁺

2.2.4 水相初始Pd²⁺浓度对萃取性能的影响 萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 与有机相 Pd²⁺ 浓度的比值($c(Et-Ph-BCTABipy)/c_{org}(Pd^{2+})$)随水相初始 Pd²⁺ 质量浓度($\rho_{0,aq}(Pd^{2+})$)的变化关系示于图 7。由图 7 可知:在萃取剂浓度保持一定的情况下,随着初始水相中 Pd²⁺ 浓度的增加, $c(Et-Ph-BCTABipy)/c_{org}(Pd^{2+})$ 不断降低,当初始水相中 Pd²⁺ 质量浓度达到 3.3 mmol/L 时,比值趋于平衡,约为 0.51,进一步验证式(9)所得结论。同时,初始浓度为 0.5 mmol/L 的萃取剂与 1.0 mol/L 的 HNO₃, 0.9~3.8 mmol/L 的 Pd²⁺ 水相溶液相互接触时,萃取过程中未出现三相或者界面污物,



$c_{org}(Et-Ph-BCTABipy)=0.5\text{ mmol/L},$
 $c_{0,aq}(HNO_3)=1.0\text{ mol/L}$

图7 不同水相初始Pd²⁺浓度对Pd²⁺的萃取性能影响
Fig. 7 Effect of initial Pd²⁺ concentration on extraction performance of Pd²⁺

表明该萃取剂对 Pd²⁺ 具有较大的萃取容量。

2.2.5 萃取平衡常数的计算 已知萃取平衡常数 K_{ex} 的经验公式可表示为:

$$K_{ex} = \frac{c_{org}(Pd(NO_3)_2) \cdot nEt-Ph-BCTABipy}{c_{aq}(Pd^{2+})c_{aq}^2(NO_3^-)c_{org}^n(Et-Ph-BCTABipy)} \tag{10}$$

式中: $c_{org}(Pd(NO_3)_2 \cdot nEt-Ph-BCTABipy)$ 表示萃取平衡时,有机相中配合物的浓度; $c_{aq}(Pd^{2+})$ 、 $c_{aq}(NO_3^-)$ 、 $c_{org}(Et-Ph-BCTABipy)$ 分别表示萃取平衡时水相中 Pd²⁺ 和 NO₃⁻ 的浓度以及有机相中自由萃取剂的浓度。根据质量守恒定律,萃取平衡时有机相中的自由萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 的浓度 $c_{org}(Et-Ph-BCTABipy)$ 可表示为:

$$c_{org}(Et-Ph-BCTABipy) = c_{0,org}(Et-Ph-BCTABipy) - c(Pd(NO_3)_2 \cdot nEt-Ph-BCTABipy) \tag{11}$$

其中: $c_{0,org}(Et-Ph-BCTABipy)$ 表示有机相中萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 的初始浓度; $c(Pd(NO_3)_2 \cdot nEt-Ph-BCTABipy)$ 表示参与配位的萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 的浓度。在式(10)中,硝酸浓度远高于 Pd²⁺ 的浓度,因此可以假设萃取体系中 NO₃⁻ 的浓度恒定不变;根据前文实验结论,Et-Ph-BCTABipy 和 Pd²⁺ 以 1:2 的方式配位形成萃合物,将式(10)与式(11)结合,可得下式:

$$c(Pd(NO_3)_2 \cdot nEt-Ph-BCTABipy) = \frac{K_{ex}c_{aq}^2(Pd^{2+})c_{aq}^4(NO_3^-)c_{0,org}(Et-Ph-BCTABipy)}{1 + K_{ex}c_{aq}^2(Pd^{2+})c_{aq}^4(NO_3^-)} \tag{12}$$

萃取体系中 Pd²⁺ 的分配比可用式(13)表示。

$$D(Pd^{2+}) = \frac{c_{org}(Pd^{2+})}{c_{aq}(Pd^{2+})} \tag{13}$$

其中, $c_{aq}(Pd^{2+})$ 和 $c_{org}(Pd^{2+})$ 表示平衡时 Pd²⁺ 在水相、有机相中的浓度。将式(13)代入式(12),可得下式:

$$2 \frac{c_{aq}(Pd^{2+})}{D(Pd^{2+})} = \frac{c_{aq}^2(Pd^{2+})}{c_{0,org}(Et-Ph-BCTABipy)} + \frac{1}{K_{ex}c_{aq}^4(NO_3^-)c_{0,org}(Et-Ph-BCTABipy)} \tag{14}$$

其中, $2c_{aq}(Pd^{2+})/D(Pd^{2+})$ 和 $c_{aq}^2(Pd^{2+})$ 呈线性关系^[13]。根据前文提及的实验结论,可以得到 $2c_{aq}(Pd^{2+})/D(Pd^{2+})$ 和 $c_{aq}^2(Pd^{2+})$ 的关系示于图 8。由图 8 可知:其线性相关系数 $r^2=0.985$, 斜率为 $0.965\text{ (mmol/L)}^{-1}$, 其倒数值与萃取体系中萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 的初始浓度 $c_{0,org}(Et-Ph-BCTABipy)=1.0\text{ mmol/L}$ 接近,这说明图 8

中拟合直线所得结论与式(13)推断具有一致性。在确定的萃取体系中,由式(14)可以计算出 $K_{\text{ex}}=3.42\times10^6$ 。

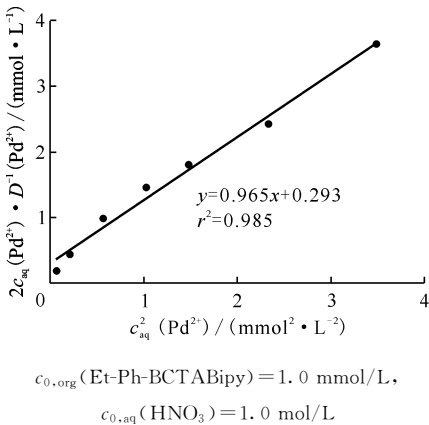


图 8 萃取剂对Pd²⁺的萃取性能实验值拟合结果
Fig. 8 Line fitting of extraction isotherm data for Et-Ph-BCTABipy

2.2.6 萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 对 Pd²⁺ 的萃取选择性 在 La³⁺、Ce³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺ 共存的体系中,萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 对 Pd²⁺ 的萃取选择性示于图 9。由图 9 可知,随着初始水相中 HNO₃ 浓度的增加,萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 对 Pd²⁺ 的萃取能力不断增强,相比于 Pd²⁺,萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 对 La³⁺、Ce³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺ 萃取能力较弱,在 0.5 mol/L 和 1.0 mol/L 硝酸溶液中, Pd²⁺ 与 La³⁺、Ce³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺ 的分离因子大于 99(表 1)。因此萃取剂 Et-Ph-BCTABipy 对 Pd²⁺ 具有较好的萃取选择性。

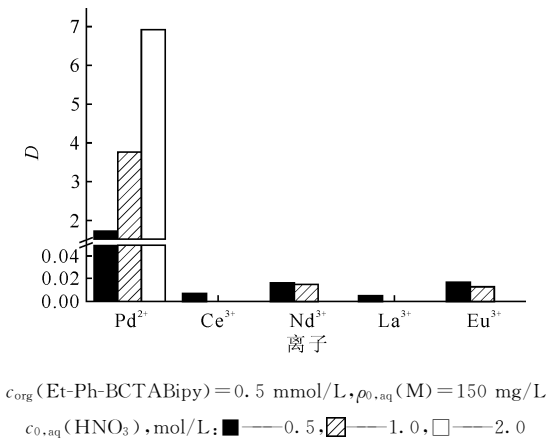


图 9 不同金属离子的萃取性能
Fig. 9 Extraction performance of Pd²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺ with Et-Ph-BCTABipy

表 1 萃取剂萃取 Pd²⁺ 与萃取 La³⁺、Ce³⁺、Nd³⁺、Eu³⁺ 的分离因子
Table 1 Separation factor for extraction performance of Pd²⁺ and La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺, Eu³⁺ with Et-Ph-BCTABipy, respectively

SF	不同 HNO ₃ 浓度下的 SF	
	0.5 mol/L	1.0 mol/L
Pd ²⁺ /Ce ³⁺	270	-
Pd ²⁺ /Nd ³⁺	103	248
Pd ²⁺ /La ³⁺	303	-
Pd ²⁺ /Eu ³⁺	99	280

注: c_{0,org}(Et-Ph-BCTABipy)=0.5 mmol/L; ρ_{0,aq}(M)=150 mg/L

3 结 论

合成了以 S 为配位原子的萃取剂 Et-Ph-BCTABipy,并对该萃取剂结构进行了表征,在 HNO₃ 体系中该萃取剂对 Pd²⁺ 具有较强的萃取性能和较高的萃取选择性,其与 Pd²⁺ 以 1:2 的方式形成配合物,其萃取平衡常数 K_{ex} 为 3.42×10^6 。

参考文献:

[1] Acres G J K. Platinum group metal catalysis at the end of this century[J]. Mater Design, 1987, 8(5): 258-262.

[2] 王宏渊.我国快堆闭式核燃料循环体系的现状及展望[J]. 能源工程,2013(5):8-12.

[3] Ansari S A, Pathak P N, Manchanda V K, et al. N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide(TODGA): a promising extractant for actinide-partitioning from high-level waste(HLW)[J]. Solvent Extr Ion Exc, 2005, 23(4): 463-479.

[4] 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.

[5] Boualia A, Mellah A, Silem A. The effect of raw and sulfonated kerosene-type diluent on the solvent extraction of uranium and co-extractable impurities from solutions; Part 1: uranyl nitrate solution[J]. Hydrometallurgy, 1990, 24(1): 1-9.

[6] Dakshinamoorthy A, Dharmi P S, Naik P W, et al. Separation of palladium from high level liquid waste of PUREX origin by solvent extraction and precipitation methods using oximes[J]. Desalination, 2008, 232(1): 26-36.

- [7] Kakoi T, Toh T, Kubota F, et al. Liquid-liquid extraction of metal ions with a cyclic ligand calixarene carboxyl derivative[J]. *Anal Sci*, 1998, 14 (3): 501-506.
- [8] Mohan Raj M, Dharmaraja A, Panchanatheswaran K, et al. Extraction of fission palladium(II) from nitric acid by benzoylmethylenetriphenylphosphorane(BMTPP)[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 84 (1): 118-124.
- [9] Alyapyshev M, Babain V, Borisova N, et al. 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides: synthesis, complexation and extraction properties[J]. *Polyhedron*, 2010, 29(8): 1998-2005.
- [10] Reinecke J, Hoffmann H M R. First synthesis of the functionalized dioxatricyclic core structure of dictyoxetane and proposed biogenesis in dictyota dichotoma[J]. *Chem: Eur J*, 1995, 1(6): 368-373.
- [11] Cassol T M, Joachim Demnitz F W, Navarro M, et al. Two convenient and high-yielding preparations of 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine by homocoupling of 6-bromopicoline[J]. *Tetrahedron Letters*, 2000, 41(43): 8203-8206.
- [12] Stankovic V, Outarra L, Zonnevillle F, et al. Solvent extraction of silver from nitric acid solutions by calix[4]arene amide derivatives[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 61(3): 366-374.
- [13] Huang H, Huang C, Wu Y, et al. Extraction of palladium(II) from nitric acid solutions with diglycolthioamide[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 156 (8): 6-11.